

# Inocerámidos y sedimento carbonatado (Maastrichtiense inferior, Arco Vasco): Comportamiento de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante la diagénesis. (Parte I)

*Inoceramids and carbonate sediment (lower Maastrichtian, Basque Arc): Behaviour of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio during diagenesis. (Parte I)*

J. J. Gómez-Alday, L. Ortega, M. Menéndez y J. Elorza

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

## ABSTRACT

Strontium isotopic analysis have been carried out on whole rock and inoceramid shell samples from deep-sea carbonate sediments at Sopelana and Bidart sections (Basque Arc). They were compared with oxygen isotope values provided from the same locations together with published whole rock and inoceramid shell Sr contents. In comparison with Sopelana samples, Bidart ones are characterised by the highest Sr contents and the lowest  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. Furthermore, inoceramid remains usually yield lower isotopic values than whole rock ones. These results suggest that carbonate matrix and inoceramid shells have undergone different behaviour during diagenesis. Most of the strontium isotope ratios measured on inoceramid samples from Bidart fall close to the lower Maastrichtian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve and are dominated by a wide, non-luminescent middle shell layer. Nevertheless, Sopelana I inoceramid samples show values which lie far from maastrichtian strontium isotope values, which exhibit a whole luminescent shell. To test these results, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio was also determined on selected luminescent and non-luminescent areas in the same inoceramid shell.

**Key words:** Basque-Arc, diagenesis, inoceramids, lower Maastrichtian,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio.

Geogaceta, 30 (2001), 163-166  
ISSN:0213683X

## Introducción y antecedentes

Durante las últimas décadas es reconocida la importancia de los estudios isotópicos del Sr en aplicaciones estratigráficas y en diagénesis de carbonatos (Banner y Hanson, 1990; McArthur, 1994). La idea básica que gobierna su utilización es que la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua marina ha fluctuado lentamente a lo largo del registro geológico y ha ido quedando registrada en los sedimentos carbonatados del fondo oceánico. Ello permite dibujar una curva de referencia de su evolución (Howarth y McArthur, 1997), con la particularidad que, para una determinada edad, la relación es conocida. Las rocas sedimentarias compuestas por restos de organismos calcáreos, no modificados diagénicamente, llegan a ser datadas y correlacionadas gracias a las medidas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidas cuando son enfrentadas a la curva isotópica general. Por otro lado, la diferencia entre la composición isotópica de sedimentos no modificados y la señal isotópica del material alterado dia-

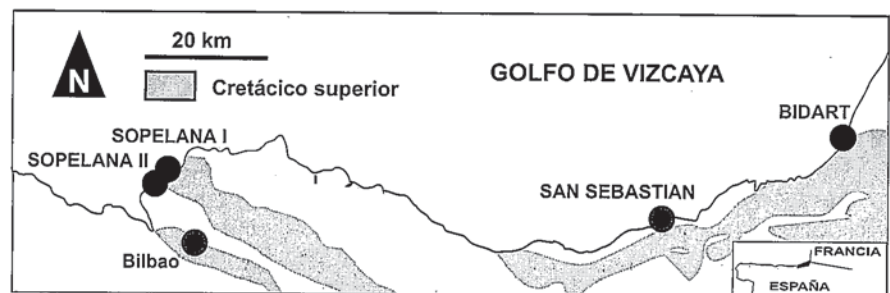


Fig. 1.- Localización geográfica de las secciones estudiadas pertenecientes al Maastrichtiense inferior.

Fig. 1.- Geographic location of the studied sections belonging to the lower Maastrichtian.

genéticamente provee un valor cuantitativo del grado de intercambio isotópico.

Así mismo, es destacable la utilidad de las conchas calcáreas de inocerámidos en quimioestratigrafía. La señal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en estos bivalvos ya ha sido utilizada con éxito en estudios de datación y correlación de unidades del Cretácico superior del continente antártico con cuencas europeas y nor-

teamericanas (McArthur *et al.*, 1998; Crame *et al.*, 1999). También el análisis de los prismas sueltos junto con foraminíferos planctónicos ha sido empleado para demostrar la presencia de organismos autóctonos y resedimentados en depósitos por debajo y por encima del límite Cretácico-Terciario (K/T) (MacLeod y Huber, 1996).

En la Cuenca Vasco-Cantábrica, con-

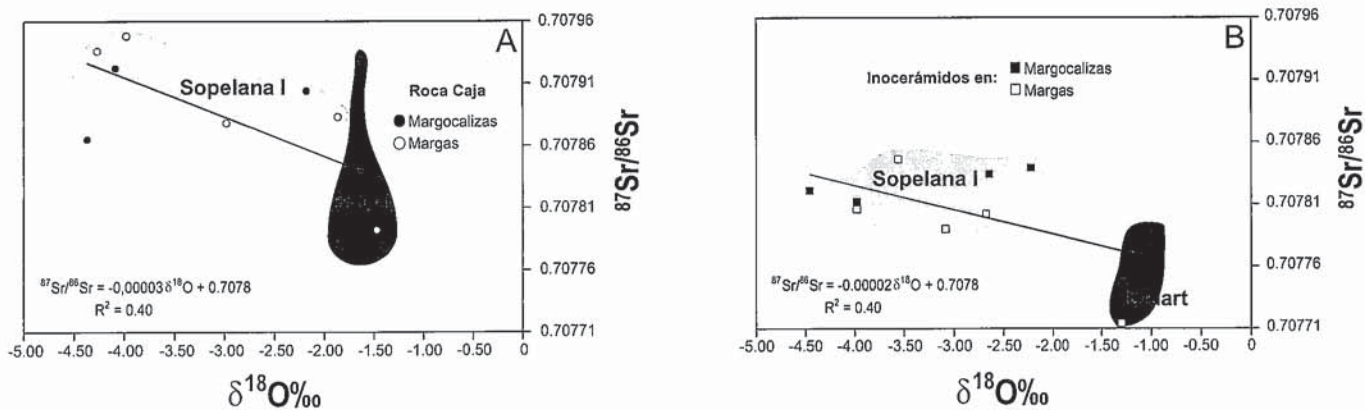


Fig. 2.- Diagramas de dispersión de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr vs. δ<sup>18</sup>O en muestras de roca total e inocerámidos.

Fig. 2.- Scattered diagrams showing <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr vs. δ<sup>18</sup>O relationship for whole rock and inoceramid samples.

cretamente en la sección de Bidart, los estudios isotópicos del Sr se han centrado en establecer la evolución isotópica del agua marina durante el Maastrichtense, mediante foraminíferos planctónicos (Vanhoff y Smit, 1997). Así mismo, los cambios rápidos de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr son asociados a eventos catastróficos relacionados con el impacto meteorítico (límite K/T) (Nelson *et al.*, 1991). En este trabajo, se comparan por primera vez los valores isotópicos del Sr en inocerámidos y su roca caja en dos localidades: Sopedana (secciones de Sopedana I y II) y Bidart (Fig. 1). Los inocerámidos son abundantes en el Maastrichtense inferior (Miembro I y II, Ward y Kennedy, 1993) que se corresponden con la biozona de *Globotruncana gansseri*, y está constituido por la alternancia de margas y margocalizas, depositadas en un ambiente marino profundo. Localmente pueden ser importantes los depósitos de turbiditas siliciclásticas (MacLeod, 1994).

**Metodología y resultados**

Los análisis isotópicos se han llevado a cabo sobre 30 muestras. En la sección de

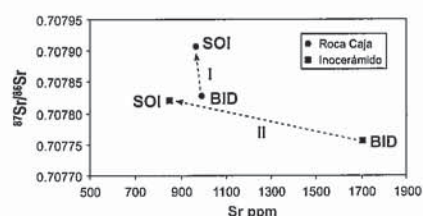


Fig. 3.- Evolución de los valores medios de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr y Sr en roca total e inocerámidos en las secciones de Sopedana I (SOI) y Bidart (BID).

Fig. 3.- Evolution of whole rock and inoceramid mean <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and Sr values at Sopedana I (SOI) and Bidart (BID) sections.

Sopedana I se han seleccionado 7 muestras de roca caja y 8 de conchas de inocerámido. Otras 4 muestras de roca total y 4 de conchas de inocerámido pertenecen a la sección de Bidart (Tabla 1). A su vez fueron escogidas dos conchas de inocerámidos en función de su espesor, del valor δ<sup>18</sup>O y comportamiento bajo cátodoluminiscencia. En ellas se han practicado mediante un torno de dentista perforaciones de ~ 1 mm de diámetro y 1 mm de profundidad. El ejemplar S2-40 (Sopedana II, δ<sup>18</sup>O = -3.92‰), completamente luminiscente, presenta un espesor de 3.8 mm. En él se han extraído 4 muestras: dos de ellas paralelas a la zona interna de la concha (ZIC-1, ZIC-2), una en la zona media (ZMC) y otra en la zona externa (ZEC). En otro ejemplar BID-12-5 (Bidart, δ<sup>18</sup>O = -0.68‰), con 3.7 mm de grosor y luminiscente en las zonas ZIC y ZEC, se extrajeron tres muestras pertenecientes a la ZIC, ZMC y ZEC respectivamente.

Todas las muestras analizadas han sido previamente disueltas en una solución de HCl 1N. El Sr fue separado mediante la resina de intercambio iónico SrSpec (EiChrom). Posteriormente fue cargado en un filamento doble de Rh y Ta y analizado en un espectrómetro de masas de ionización térmica Finnigan MAT-262 (Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco). La relación <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr del estándar NBS 987 durante el periodo de medida fue de 0.710245 ± 0.000014 (n = 44). Los resultados obtenidos en el laboratorio vienen dados en la Tabla 1.

**Diagénesis multicomponente**

La metodología analítica utilizada ha resultado adecuada para reproducir la composición isotópica de la fracción carbonatada, con independencia de su

contenido en arcillas (Fig. 2). Por tanto, los valores así obtenidos pueden servir para inferir conclusiones tanto de tipo paleoambiental como de alteración diagenética. En general, son más elevados que los definidos por Howarth y McArthur (1997) para el agua marina del Maastrichtense inferior y pueden quedar agrupados en función de su localización geográfica y el tipo litológico de muestra. Así, cuando se proyectan en un diagrama de dispersión los δ<sup>18</sup>O de inocerámidos y roca caja frente a los <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr se observa que a mayor valor de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, la señal isotópica δ<sup>18</sup>O se hace más ligera (Fig. 2).

Los contenidos de Sr (ppm), tomados de Elorza y García-Garmilla (1998), y los valores medios de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en roca caja y conchas de inocerámido confirman este comportamiento. Así, el valor medio de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr aumenta con la disminución de la concentración de Sr, tanto en la roca caja como en las conchas de inocerámido (Fig. 3). De hecho, es admitido que bajas concentraciones de Sr en carbonatos indican alteración diagenética, ya que la recristalización del carbonato tiende a discriminar el Sr (Brand y Veizer, 1980; Richter y DePaolo 1987; Banner y Hanson, 1990). También el aumento en la relación <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr con la diagénesis ha sido citado por otros autores (Burke *et al.*, 1982; Elderfield, 1986; Jones *et al.*, 1994). El conjunto de resultados expuestos confirman las determinaciones realizadas con los isótopos del oxígeno. Estas indican cómo los procesos diagenéticos han actuado de manera más agresiva en la sección occidental de Sopedana I que en Bidart (Elorza y García-Garmilla, 1998; Gómez-Alday y Elorza, 1998).

Otro aspecto reseñable detectado es que el valor medio de la relación <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en roca caja es superior al valor medio en las conchas de inocerámido. Existen tres

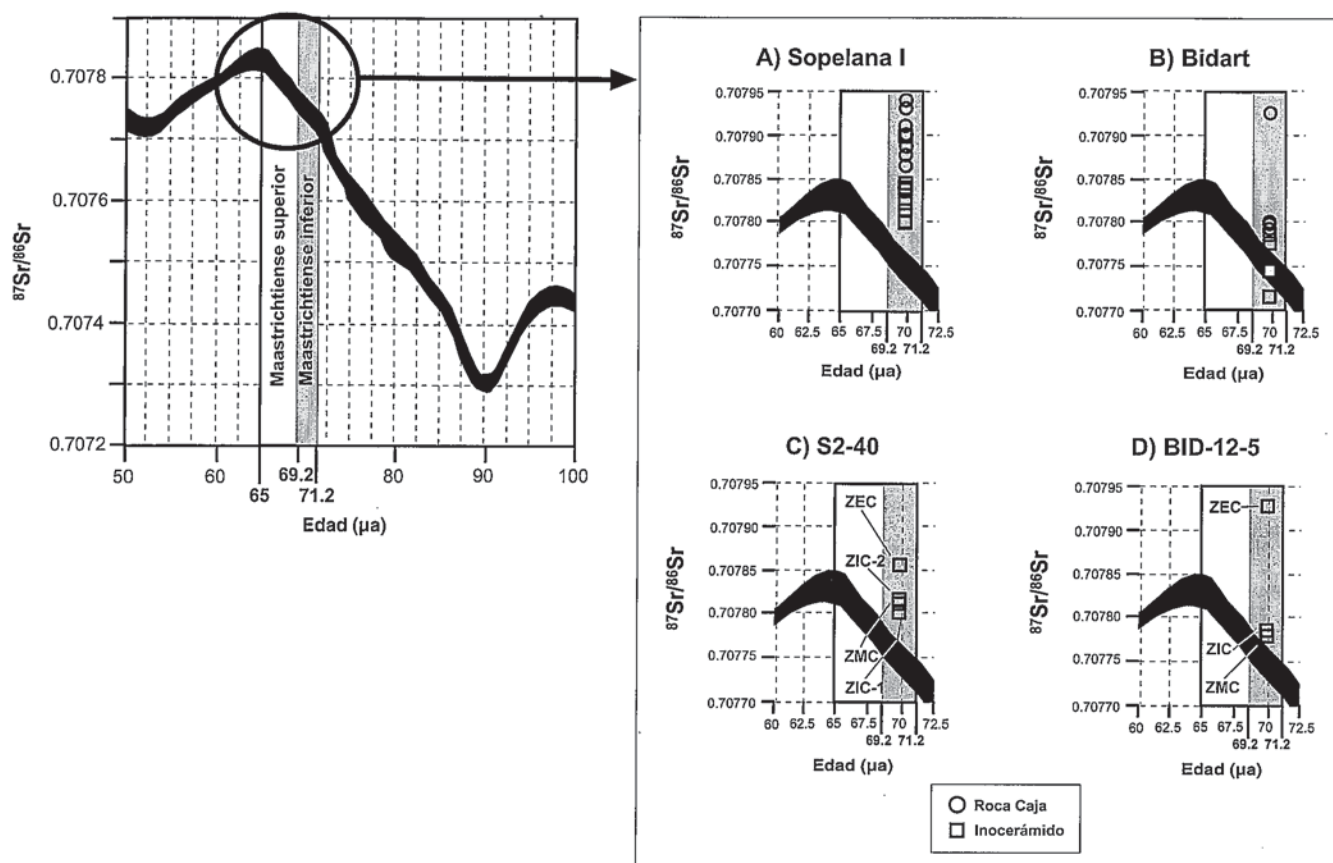


Fig. 4.- Comparación del intervalo en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las secciones de Sopelana I (A), Bidart (B) y las conchas de inocerámido S2-40 (C) y BID-12-5 (D) con la curva definida por Howarth y McArthur (1997) para el agua marina del Maastrichtiense inferior. RC: Roca total, Ino: Concha de inocerámido. Las edades para los límites Campaniense-Maastrichtiense inferior y Maastrichtiense inferior-superior según Frank y Arthur (1999).

Fig. 4.- Comparison between the range of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values obtained at Sopelana I (A) and Bidart (B) sections and inoceramid shells S2-40 (C) and BID-12-5 (D) with early Maastrichtian seawater curve established by Howarth y McArthur (1997). RC: whole rock, Ino: Inoceramid shell. Approximate ages for Campanian-lower Maastrichtian and lower-upper Maastrichtian limits after Frank y Arthur (1999).

mecanismos que permiten explicar estas diferencias composicionales: a) fraccionamiento por el efecto vital en las conchas de inocerámido, b) estratificación oceánica durante eventos anóxicos, y c) modificación diagenética.

Dada la pequeña diferencia de masa entre estos dos isótopos, no es de esperar que efectos vitales puedan haber ejercido un primer control sobre la composición isotópica en las conchas de inocerámidos. Tampoco existen evidencias de que la diferencia entre los valores de los inocerámidos y la roca caja sea producto de una estratificación oceánica tal y como pudieran tener lugar durante los eventos oceánicos anóxicos (McArthur, 1994; MacLeod y Huber, 1996). En este contexto, los sedimentos carbonatados de aguas profundas deberían contener una elevada proporción de Sr derivado de los fluidos hidrotermales de las dorsales oceánicas. Estas últimas, poseen un valor medio de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  cercano a 0.703 en contraposición al valor de la corteza continental próximo a 0.716 (Elderfield, 1986).

MUESTRA	Litología	INOCERÁMIDO (n = 8)				ROCA CAJA (n = 7)			
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$
MA-13/12	Margas	1.78	-3.08	0.707790	4	1.83	-3.98	0.707948	5
MA-32/26	Margocaliza	2.10	-3.98	0.707812	4	1.92	-4.09	0.707922	7
MA-32/30	Margocaliza	2.10	-2.64	0.707834	4	1.92	-4.09	0.707922	7
MA-38/35	Margas	1.98	-3.98	0.707806	5	1.77	-4.27	0.707936	6
MA-41/40	Margocaliza	2.20	-4.46	0.707821	5	1.77	-4.37	0.707865	5
MA-42	Margas	2.42	-3.56	0.707846	4	1.93	-2.98	0.707878	7
MA-47	Margas	2.90	-2.68	0.707802	4	1.74	-1.86	0.707883	5
MA-49	Margocaliza	2.19	-2.22	0.707839	5	1.98	-2.18	0.707904	5
Valor Medio		2.20	-3.32	0.707819		1.85	-3.39	0.707905	

MUESTRA	Litología	INOCERÁMIDO (n = 4)				ROCA CAJA (n = 4)			
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$
Bid-12-4	Margocaliza	2.21	-1.05	0.707776	6	1.92	-1.61	0.707928	6
Bid-1-5	Margocaliza	1.56	-1.04	0.707788	5	1.82	-1.84	0.707780	5
Bid-1-2	Margocaliza	2.43	-1.29	0.707746	5	1.90	-1.39	0.707779	7
Bid-1-1	Margas	2.10	-1.30	0.707714	4	1.83	-1.47	0.707792	6
Valor Medio		2.07	-1.17	0.707756		1.87	-1.58	0.707827	

MUESTRA	Litología	INOCERÁMIDO (n = 4)		
		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$	
S2-40 ZEC		0.707856	9	
S2-40 ZMC		0.707811	6	
S2-40-1 ZIC		0.707806	7	
S2-40-2 ZIC		0.707814	7	
Valor Medio		0.707827		

MUESTRA	Litología	INOCERÁMIDO (n = 3)		
		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma$	
BID-12-5 ZEC		0.707928	6	
BID-12-5 ZMC		0.707772	10	
BID-12-5 ZIC		0.707785	8	
Valor Medio		0.707828		

Tabla 1.- Valores isotópicos del Sr en la sección de Sopelana I (MA) y Bidart (BID) y en las conchas de inocerámido S2-40 (Sopelana II) y BID-12-5 (Bidart).

Table 1.- Strontium isotope values at Sopelana I (MA) and Bidart (BID) sections and inoceramid samples S2-40 (Sopelana II) and BID-12-5 (Bidart).

MUESTRA	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma$	Edad ( $\mu\text{a}$ )
Bid-12-5 MSL	0.707772	10	68.5 - 69.9
Bid-12-4	0.707776	6	68.5 - 69.3
Bid-1-5	0.707788	5	67.6 - 68.2
Bid-1-2	0.707746	7	70.2 - 70.8
Bid-1-1	0.707714	6	71.5 - 71.8

Tabla 2.- Edades ( $\mu\text{a}$ ) estimadas a partir de los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en conchas de inocerámido de la sección de Bidart.

Table 2.- Ages ( $\mu\text{a}$ ) estimated from inoceramid shells  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in the Bidart section.

Por tanto, la modificación diagenética parece ser la responsable de las diferencias halladas. Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinados en los inocerámidos se aproximan mejor a los definidos para el agua marina del Maastrichtiense inferior, que los de su roca caja correspondiente (Fig. 4). Estos valores pueden ser explicados por el diferente comportamiento de los componentes carbonatados involucrados (sedimento, SC y conchas de inocerámido, CI), en un sistema cerrado, pero no homogéneo en toda su dimensión. Dentro de este sistema, las principales diferencias entre las fases SC y CI vienen dadas por: a) la porosidad, mucho mayor en la roca que en los inocerámidos y, por tanto, la fase SC posee una mayor superficie de reacción, b) la composición química de los fluidos en los poros y, c) la mineralogía original de cada una de las fases consideradas.

El aporte extra de  $^{87}\text{Sr}$  a la fase SC tendría su origen durante la diagénesis de los minerales aluminosilicatados que coexisten con la matriz microcristalina carbonatada. Las aguas de los poros pueden ganar Sr derivado de los minerales de la arcilla presentes (Hess *et al.*, 1986; Banner, 1995), de manera que la calcita secundaria que precipita en los espacios porosos puede estar enriquecida en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Siguiendo las ideas de Banner (1995), los ambientes microporosos constituidos por los espacios intra e inter prismáticos de las conchas de inocerámidos (CI) pudieron estar aislados o poco comunicados con los lugares de reacción en los ambientes macroporosos (SC). Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las muestras S2-40 y BID-12-5 sugieren que la procedencia del Sr tuvo que estar próxima y que el ataque por los fluidos modificados se produjo por difusión desde el sedimento circundante a la concha. En ambas muestras, los valores más altos aparecen en las zonas más externas de las conchas luminiscentes (ZEC y ZIC), mientras que los más

bajos aparecen asociados a las zonas intermedias no luminiscentes (ZMC). Por tanto, el transporte difusivo de iones desde las zonas con mayor concentración hacia las de menor concentración, ejercería un papel muy importante en el reparto isotópico del Sr dentro del sistema.

### Aplicación estratigráfica de los isótopos de Sr

A partir de datos obtenidos de diversas fuentes bibliográficas, Howarth y McArthur, (1997) elaboran una curva de variación de la razón isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el agua marina para los últimos 206 ma. Comparada la curva de variación desde los 50 a 100 ma, con nuestros datos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  podemos apuntar que: a) Los altos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  producto de la alteración diagenética sufrida por el sedimento carbonatado mastrichtiense invalida su aplicación cronestratigráfica (Fig. 4 A, B), y b) sólo los valores obtenidos a partir de las conchas de inocerámidos en la sección de Bidart, parecen corresponder a la señal primaria del agua marina (Fig. 4 C, D).

Teniendo en cuenta el error analítico ( $2\sigma$ ), los valores isotópicos de las conchas de inocerámidos proporcionan una edad que oscila entre 71.5 y 71.8 ma (BID-1-1) y entre 68.2 y 67.6 ma (BID-1-5). Esta última muestra presenta una luminiscencia más desarrollada que el resto, lo que sugiere un mayor grado de alteración y la edad obtenida puede estar distorsionada. El valor isotópico extraído en la ZMC del inocerámido BID-12-5 provee una edad que oscila entre 68.5 y 69.9 (Tabla 2). El intervalo de edad obtenido abarca desde el límite Campaniense-Maastrichtiense inferior hasta el paso Maastrichtiense inferior-superior, que coincide con la distribución estratigráfica de los inocerámidos en el Arco Vasco (MacLeod y Orr, 1993).

### Conclusiones

Se detecta un gradiente diagenético con los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , que aumentan hacia el oeste de la cuenca. Este aumento parece estar relacionado con una mayor evolución diagenética de los minerales de la arcilla. Frente a un mismo grado de diagénesis, los inocerámidos y roca caja han respondido de forma desigual. La microestructura de las conchas junto a una no uniforme distribución de  $^{87}\text{Sr}$  en los fluidos del sistema, influyó de forma determinante en el reparto isotópico. Las conchas de inocerámido de la sección de Bidart, parecen preservar con bastante in-

tegridad los valores originales de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , al proyectarse dentro de la curva de variación secular del agua marina del Maastrichtiense inferior referida.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación de la UPV/EHU 130.310-EB177/99 y SGES-MEC PB97/617.

### Referencias

- Banner, J.L. (1995): *Sedimentology*, 42: 805-824.
- Banner, J.L. y Hanson, G.N. (1990): *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 54: 3123-3137.
- Brand, U. y Veizer, J. (1980): *J. Sed. Petrol.*, 50: 1219-1236.
- Burke, W.H., Deninson, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F. y Otto, J.B. (1982): *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoec.*, 57: 71-90.
- Crame, J.A., McArthur, J.M., Pirrie, D. y Riding, J.B. (1999): *J. Geol. Soc. London.*, 156: 957-964.
- Elderfield, H. (1986): *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoec.*, 57: 71-90.
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1998): *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoec.*, 141: 303-328.
- Frank, T.D. & Arthur, M.A. (1999) *Paleoceanography*, 14: 103-117.
- Gómez-Alday, J.J. y Elorza, J. (1998): *Geogaceta*, 24: 151-154.
- Hess, J., Bender, L.M. y Schilling J.-G. (1986): *Science*, 231: 979-984.
- Howarth, R.J. y McArthur, J.M. (1997): *J. Geol.*, 105: 441-456.
- Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L. y Hesselbo, S.P. (1994): *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 58: 3061-3074.
- McArthur, J.M. (1994): *Terra Nova*, 6: 331-358.
- McArthur, J.M., Thirlwall, M.F., Engkilide, M.J., Zinsmeister, W.J. y Howarth, R.J. (1998): *Earth Planet. Sci. Letters*, 160: 179-192.
- MacLeod, K.G. y Orr, W.N. (1993): *Paleobiology*, 19: 235-250.
- MacLeod, K.G. (1994): *J. Paleont.*, 68: 1048-1066.
- MacLeod, K.G. y Huber, B.T. (1996): *Geology*, 24: 463-466.
- Nelson, B.K., MacLeod, K.G. y Ward, P.D. (1991): *Nature*, 351: 644-647.
- Richter, F.M. y DePaolo, D.J. (1987): *Earth and Planet. Sc. Lett.*, 83: 27-38.
- Vonhoff, H.B. y Smit, J. (1997): *Geology*, 25: 347-350.
- Ward, P.D. y Kennedy, W.J. (1993): *Journal Paleont.*, 67: 1-58.