

# Quimismo de las lutitas del Cretácico Inferior en el sector central de la Cuenca Vasco-Cantábrica

*Lower Cretaceous Shale geochemistry from the central part of Basque-Cantabrian basin (Spain)*

I. Yusta, F. Velasco y J. M. Herrero

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apartado 644, 48080 Bilbao

## ABSTRACT

*A lithochemical study of Lower Cretaceous shales (195 samples) from the Basque-Cantabrian region has been carried out to evaluate average values in major and trace elements. Mineralogy and chemical content of major oxides reveal a tropical weathering in the source area. Lower contents in Fe, Cu, Ni and Zn, both in shale and black shale, in comparison with rock averages reported in the literature, might be related with metal leaching processes suffered by these terrigenous sediments, compatible with ore accumulation in the urgonian limestone platforms.*

**Key words:** Shale geochemistry, Lower Cretaceous, Basque Country, major and trace elements, CIA, metal source.

*Geogaceta*, 20 (3) (1996), 625-628

ISSN: 0213683X

## Introducción

El Cretácico Inferior de la cuenca Vasco-Cantábrica se caracteriza por el depósito, en sucesión cíclica, de materiales carbonatados y siliciclásticos. Los ambientes principalmente continentales en la base (areniscas y lutitas en facies *wealdenses* desde el Jurásico Inferior al Barremiense) evolucionaron hacia medios marinos con plataformas carbonatadas fragmentadas y cuencas intraplataforma en las que se acumularon margas y lutitas (facies *urgonianas* durante el Aptiense y Albiense). Entre ellas, diversos episodios de alta energía permitieron el depósito de terrígenos de grano grueso (areniscas).

La tectónica sinsedimentaria, ligada a la apertura del Golfo de Vizcaya, en este período no solo condicionó la paleogeografía de la cuenca, sino que condujo a la acumulación de metales (principalmente Fe, Zn y Pb) en los carbonatos de margen de plataforma (Velasco *et al.*, 1994). Los modelos genéticos propuestos (Velasco *et al.*, 1995) suponen la migración de salmueras procedentes de medios de cuenca urgonianas, lixivando en parte los terrígenos infrayacentes, canalizándolas a través de fracturas sinsedimentarias y reemplazando las plataformas carbonatadas (mineralizaciones epigenéticas) o eventualmente depositando los metales en el fondo marino (depósitos *sedex*).

De aquí el interés de disponer, sobre los sedimentos lutíticos wealdenses y urgonianos, de datos geoquímicos como su contenido de fondo en elementos mayores y traza, índice de alteración y detectar las diferencias y analogías respecto de sedimentos similares, con objeto de caracterizar los materiales e investigar el posible empobrecimiento en metales, que justifiquen la presencia de mineralizaciones.

Se ha elegido el sector central de la cuenca Vasco-Cantábrica, en el Anticlinal de Bilbao, seleccionando para su análisis un conjunto de 195 muestras lutíticas, procedentes de un muestreo más amplio con todas las litologías del mismo. La mineralogía de estas rocas (Arostegui *et al.*, 1993; Yusta, 1993), sedimentológicamente muy maduras, está compuesta fundamentalmente por filosilicatos en cantidades superiores al 50% (moscovita, illita, illita/esmectita, clorita y en menor medida caolinita) y cuarzo, con bajos contenidos en feldspatos. El porcentaje en carbonatos es mayor en las muestras recogidas en los sectores más occidentales, si bien, respecto al muestreo global de todas las facies, se han descartado las que superan el 25%.

Los análisis químicos, mediante Fluorescencia de Rayos X sobre pastillas y perlas, se han realizado en el Laboratorio de Mineralogía de la Universidad del País Vasco en un espectrómetro automáti-

co Philips PW1480, según el método descrito en Yusta *et al.* (1994). Los límites de determinación para los elementos traza varían entre 1 y 5 ppm.

## Resultados y discusión

Las lutitas se han separado del resto de rocas muestreadas atendiendo a criterios de campo y químicos (contenidos en calcita normativa <25% y valores de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tot/K<sub>2</sub>O acordes a los publicados por Herron, 1988). La Tabla 1 resume los parámetros estadísticos descriptivos de los elementos analizados en el conjunto de lutitas (n=195) y dos subgrupos integrados por lutitas carbonatadas (n=17) y lutitas negras (n=13). De estos datos pueden deducirse fácilmente los histogramas de distribución de cada variable.

## Clasificación química y grado de alteración

La clasificación química de sedimentos arcillosos propuesta por Englund y Jørgensen (1973) permite conocer el carácter de los sedimentos de grano fino, en base a los porcentajes molares de K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, FeO<sub>total</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, excluyendo el CaO contenido en los carbonatos y el Fe de óxidos y pirita. En los cálculos realizados en los sedimentos muestreados no se ha considerado el

		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Rb	S	Sr	V	Zn	Zr
Lutitas n= 195	mdn.	58.26	0.86	21.11	4.19	0.98	0.09	0.72	3.68	0.10	483	16	17	130	33	26	207	439	128	123	67	216
	mín.	38.21	0.35	10.80	0.81	0.40	0.01	0.10	0.76	0.03	31	1	1	5	5	4	19	1	46	24	9	1
	Q1	55.17	0.81	18.00	2.88	0.75	0.01	0.59	3.19	0.08	391	10	12	49	22	19	174	252	105	109	36	175
	Q3	60.46	0.91	22.70	5.12	1.29	0.45	0.89	4.38	0.12	582	22	22	234	42	34	240	1039	157	138	107	266
	máx.	69.42	1.29	28.67	15.29	4.75	12.61	1.72	7.34	2.03	836	73	73	1860	153	173	366	12568	1146	202	645	563
Lutitas carbonatadas n= 17	mdn.	53.18	0.72	14.67	3.11	1.04	9.22	0.59	2.22	0.10	258	10	10	382	23	14	108	913	189	90	47	182
	mín.	38.21	0.46	10.80	1.09	0.64	5.67	0.20	1.57	0.04	125	4	1	39	11	5	61	245	69	54	9	86
	Q1	50.76	0.59	11.42	2.37	0.82	7.56	0.41	1.79	0.08	172	8	5	149	18	13	87	459	168	74	26	145
	Q3	59.35	0.76	17.69	4.69	1.80	11.67	0.86	2.70	0.12	350	19	14	734	34	37	146	2524	329	106	67	219
	máx.	65.16	0.81	20.50	8.07	4.75	12.61	1.72	3.70	0.18	570	32	40	1860	46	173	221	8872	502	135	187	421
Lutitas negras wealdenses n= 13	mdn.	59.70	0.78	25.27	4.28	1.16	0.27	0.70	4.25	0.10	627	16	26	212	43	37	251	2733	122	142	39	144
	mín.	48.43	0.64	20.86	1.24	0.61	0.01	0.43	2.98	0.03	464	3	2	12	8	9	152	131	88	114	14	97
	Q1	54.99	0.73	21.31	1.52	0.89	0.02	0.62	3.76	0.08	535	5	7	60	11	15	221	270	94	123	18	119
	Q3	61.51	0.87	26.44	5.68	1.56	1.30	0.96	5.14	0.16	750	28	41	448	53	44	294	8236	145	159	73	165
	máx.	63.78	0.95	28.00	8.54	2.26	0.72	1.02	5.69	0.22	811	38	73	1047	75	62	351	12568	158	171	645	203

n = número de muestras; mdn = mediana; mín. = mínimo; Q1 = cuartil 1; Q3 = cuartil 3; máx. = máximo.  
Oxidos mayoritarios en %, trazas en ppm; FeO\* (Fe total expresado como FeO).

Tabla 1.-Estadística descriptiva para elementos mayoritarios y traza en lutitas, lutitas carbonatadas y lutitas negras del Anticlinal de Bilbao.

Table 1.-Univariate statistics of major (% wt) and trace elements (ppm) in shales, carbonate shales and black shales from the Bilbao Anticline.

CaO dada (1) la escasa representación de la plagioclasa (por otro lado pobre en Ca), (2) que el contenido medio en CaO en fracciones ricas en illita (Nemecz, 1981) es de 0,42%, y (3) el CaO se concentra mayoritariamente en los carbonatos. La posición ocupada por las lutitas estudiadas (Fig. 1) pone de manifiesto una gran homogeneidad mineralógica, situándose la práctica mayoría en el campo perteneciente a las illitas y los interestratificados illita-esmectita, con algunos casos donde hay mayor abundancia de clorita. Las lutitas de esta cuenca cretácica corresponden principalmente a las clases A<sub>4</sub> y B<sub>3-4</sub> de Englund y Jørgensen (1973), es decir constituyen sedimentos que han sufrido una alteración de media a alta que se ve reflejada por el predominio de las composiciones cercanas a las de la illita y esmectita.

Los valores del Índice Químico de Alteración (CIA de Nesbitt y Young, 1982) obtenidos para el conjunto de las muestras lutíticas varían entre 72 y 82, con una mediana situada en 77. Si tomamos en consideración la distribución vertical, el rango de valores es similar tanto para las lutitas *wealdenses*, como para las del Bedouliense (Aptiense temprano) o las del Aptiense Superior-Albiense. Solo al nivel de unidades individuales pueden establecerse pequeñas diferencias. Los valores del CIA en el cretácico vasco se ubican por encima de los valores correspondientes a la media de las lutitas (CIA=[70-75], Nesbitt y

Young, 1982), desplazándose hacia los valores de sedimentos cuaternarios del estuario del Amazonas (CIA=[78-87], Kronberg *et al.*, 1986) y por debajo del correspondiente a la clorita o las arcillas residuales. Los valores de CIA observados sugieren procesos de meteorización en condiciones húmedas, con pluviosidad abundante, probablemente tropicales, que dieron lugar a sedimentos con una cantidad importante de material fuertemente alterado. Estas condiciones climáticas coinciden con las sugeridas por estudios de otros autores en la cuenca Vasco-Cantábrica (Pascal, 1985; García-Garmilla, 1987; Fernández-Mendiola, 1987).

#### Quimismo de las lutitas: Comparación con valores de referencia

Con objeto de comparar el quimismo de estos sedimentos con valores medios en rocas similares (Tabla 2), hemos optado por la elección de la *shale* media de Taylor y McLennan (1985) por su carácter fundamentalmente terrígeno. Los contenidos menores en CaO (bajos porcentajes de feldespatos), SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO y MgO y mayores en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mayor proporción en filosilicatos) que muestran las lutitas de la cuenca vasca son reflejo de las diferencias en la mineralogía mayoritaria con respecto a la *shale* media. Así mismo, la lutita media del Anticlinal de Bilbao, como hemos citado antes, representa

una roca fuertemente alterada. Por otro lado las diferencias en composición mineralógica hacen que las lutitas del Cretácico Inferior muestren menor contenido en Sr (128 ppm) y Ba (483 ppm), relacionado con la escasa presencia de feldespatos y mayor contenido en Rb (208 ppm, debido a su riqueza en filosilicatos). Otros metales relativamente empobrecidos en estas muestras son Co (16), Cu (17), Ni (33) y Zn (67).

Si la comparación de los valores de las medianas de las lutitas cretácicas (Tabla 1) se hace extrayendo el subgrupo de las más carbonatadas (CaO > 5,6%), las diferencias se relacionan con la variación en la proporción de calcita y filosilicatos. En cuanto a los elementos traza, exceptuando el Mn y Sr (asociados a la fracción carbonatada), el resto de los elementos analizados, muestra un notable decrecimiento en las lutitas carbonatadas.

En cuanto al subgrupo de muestras ricas en materia orgánica, éstas se han seleccionado ya que podrían informar sobre posibles enriquecimientos en metales (Vine y Tourtelot, 1970) y por el posible papel de la materia orgánica como agente formador de complejos con los metales favoreciendo su transporte (Gize y Barnes, 1994). Los contenidos medios en carbono orgánico total de las series *wealdenses* del sector de Villaro es del 1,38% (Dorronsoro y García Sánchez, 1990). Sin embargo, pese a estos niveles de TOC, las mues-

tras seleccionadas no difieren prácticamente del conjunto de las lutitas. Solo se aprecia un mayor contenido en S, Ba, Mn, Cu y Pb junto con una disminución de Zn y Zr. Con respecto a las lutitas negras de Vine y Tourtelot (1970), se observa en las lutitas negras de Villaro una mayor proporción en Ba, Pb, Rb y Zr, mientras se da una disminución en Cu, Sr y Zn (Yusta, 1993). De todas formas, tomando como referencia los valores límite de enriquecimiento en metales de Vine y Tourtelot (1970), las lutitas negras analizadas han de considerarse "normales" en cuanto al contenido en metales.

**Zn y Pb en las lutitas cretácicas**

Por lo general, los contenidos de fondo en Zn son más altos en rocas ricas en micas negras y cloritas que en los sedimentos ricos en illita, moscovita, feldespatos y cuarzo (Turekian y Wedepohl, 1961). Por otro lado, la fuente del Pb en los sedimentos normalmente se relaciona con la presencia de feldespato K y en la illita derivada de los mismos. Los contenidos en Zn y Pb en dos subgrupos de las lutitas analizadas, con altas proporciones en illita y clorita respectivamente, confirman estos presupuestos. Así, las muestras más ricas en clorita muestran mayores contenidos en Zn (52 ppm) y menores en Pb (16 ppm) frente a las más illíticas con Zn (25) y Pb (50).

La abundancia de illita-moscovita en los sedimentos cretácicos podría explicar los algo más bajos contenidos en Zn (67 ppm) y ligeramente mayores en Pb (26), con respecto a la *shale media* (Tabla 2). No obstante, si las lutitas comparadas son geoquímica y mineralógicamente similares, aunque más ricas en filosilicatos las del Cretácico vasco, éstas deberían presentar unos contenidos en metales algo más altos que la *shale media*. Si por el contrario la proporción de Zn se comprueba que es algo menor, podríamos deducir un cierto empobrecimiento de este elemento, lo que justificaría las hipótesis metalogenéticas que involucran procesos de lixiviación de esos sedimentos. De igual forma, la similitud de los valores de Pb podría explicar la escasa representatividad de este elemento en los yacimientos de Zn-Pb encajados en los carbonatos urgonianos.

**Conclusiones**

En resumen, el quimismo de las lutitas estudiadas refleja un grado de alteración química importante denotando que la meteorización del área fuente se realizó en condiciones húmedas, de tipo tropical,

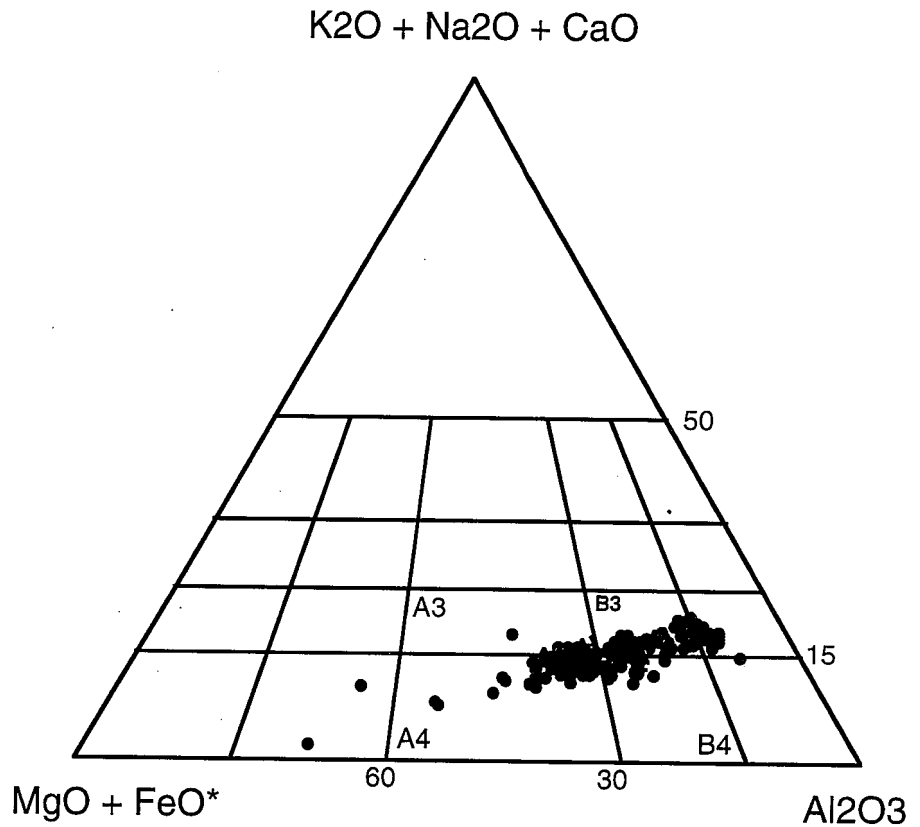


Figura 1.-Posición en el diagrama de Englund y Jørgensen (1973) de lutitas del Cretácico Inferior de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Figure 1.-Plot of Lower Cretaceous shales from the Basque-Cantabrian Basin in the diagram of Englund y Jørgensen (1973).

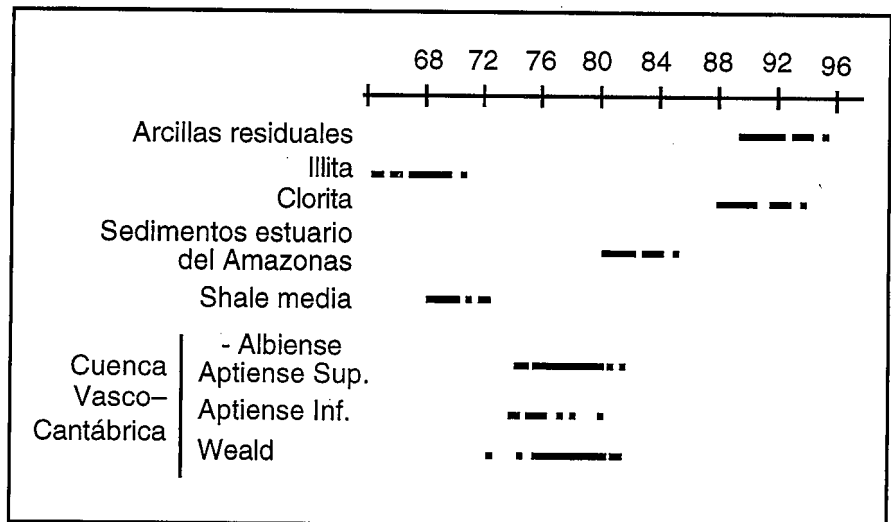


Figura 2.-Valores del CIA en lutitas y lutitas carbonatadas del Cretácico Inferior de la cuenca Vasco-Cantábrica. En la parte superior datos comparativos de Nesbitt y Young (1982) y Kronberg et al., (1986).

Figure 2.-CIA values of Lower Cretaceous shale and carbonate shales from the Basque-Cantabrian Basin. In the upper part, data extracted from Nesbitt & Young (1982) and Kronberg et al. (1986) are shown for comparative purposes.

	Taylor & McLennan (a)	Cretácico vasco (b)
SiO <sub>2</sub>	62.08	58.26
TiO <sub>2</sub>	0.96	0.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.9	21.11
FeO	6.5	4.19
MgO	2.2	0.98
CaO	1.3	0.09
Na <sub>2</sub> O	1.2	0.72
K <sub>2</sub> O	3.7	3.69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.1
Ba	650	483
Co	23	16
Cu	50	17
Mn	852	130
Ni	55	33
Pb	20	26
Rb	160	208
Sr	200	128
V	150	123
Zn	85	67
Zr	210	216

Tabla 2.-Composición química promedio en lutitas: (a) shale media (Taylor & MacLennan, 1985); (b) lutitas del Cretácico Inferior de la cuenca Vasco-Cantábrica.

Table 2.-Average chemical composition of shales: (a) terrigenous shale (Taylor & MacLennan, 1985); (b) Lower Cretaceous shale average from the Basque-Cantabrian basin.

alcanzándose, por otra parte, una madurez mineralógica alta en comparación con los valores medios bibliográficos. Estas muestras son similares a las reseñadas por Taylor y McLennan (1985), con contenidos acordes a sus diferencias mineralógicas, siendo algo más ricas en filosilicatos y más pobres en feldespatos las del Cretácico. Las lutitas negras no muestran mayor contenido en metales que las lutitas más pobres en materia orgánica. Ambas exhiben contenidos en Fe, Cu, Ni y Zn más bajos que los valores de referencia, sugiriendo un empobrecimiento en estos metales. El Pb se encuentra en niveles similares de concentración, o ligeramente enriquecido. Estos datos podrían ayudar a explicar los fenómenos de concentración de metales en esta cuenca como depósitos de esfalerita y/o ankerita-siderita reemplazando los carbonatos urgonianos, especialmente si se consideran modelos de compactación con expulsión de fluidos diagenético-hidrotermales y lixiviación de las secuencias siliciclásticas.

#### Referencias

- Arostegui, J.; Nieto, F.; Ortega-Huertas, M.; Velasco, F. y Zuluaga, M.C. (1993): *Estudios Geol.*, 49, 277-286.
- Dorronsoro, C. y García Sánchez, M.R. (1990): *Geogaceta*, 8, 56-58.
- Englund, J.-O. y Jørgensen, P. (1973): *Geol. Fören. Stockl. Förh.* 95, 87-97.
- Fernández-Mendiola, P.A. (1987): *Koebie*, 26, 7-184.
- Gize, A.P. y Barnes, H.L. (1994): En: *Fontboté, L., y Boni, M. (eds.), Sediment-Hosted Zn-Pb Ores*, Springer-Verlag, 13-26.
- García-Garmilla, F. (1987): *Tesis*, inéd., Univ. País Vasco, 340 pp.
- Herron, M.M. (1988): *Jour. Sed. Petrol.*, 58, 820-829.
- Kronberg, B.I.; Nesbitt, H.W. y Lam, W.W. (1986): *Chem. Geol.*, 54, 283-294.
- Nemecz, E. (1981): *Clay Minerals. Akadémiai Kiadó*, 547 pp.
- Nesbitt, H.W. y Young, G.M. (1982): *Nature*, 299, 715-717.
- Pascal, A. (1985): *Mem. Geol. Univ. Dijon*, 10, 569 pp.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985): *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, 312 pp.
- Turekian, K. K. y Wedepohl, K. H. (1961): *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72, 175-195.
- Velasco, F.; Herrero, J.M.; Gil, P.P.; Álvarez, L. y Yusta, I. (1994): En: *Fontboté, L., y Boni, M. (eds.), Sediment-Hosted Zn-Pb Ores*, Springer-Verlag, pp. 246-270.
- Velasco, F.; Herrero, J.M.; Yusta, I. y Gil, P.P. (1995): *Soc. Econ. Geol. Inter. Field Conf. Carbonate-Hosted Pb-Zn Deposits*, St. Louis, pp. 324-330.
- Vine, J.D. y Tourtelot, E.B. (1970): *Econ. Geol.*, 65, 253-272.
- Yusta, I. (1993): *Tesis*, inéd., Univ. País Vasco, 485 pp.
- Yusta, I., Velasco, F. y Herrero, J.M. (1994): *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17, 39-51.