

# Microestructura y cementos en *Crassostrea* sp. del Albiense superior-Cenomaniense inferior (Playa de Somocuevas, Cantabria): Perfiles geoquímicos y luminiscencia.

Microstructure and cements in the oyster *Crassostrea* sp. of the Upper Albian-Lower Cenomanian (Somocuevas beach, Cantabria): Geochemical trends and luminescence

R. Higuera-Ruiz<sup>(\*)</sup> y J. Elorza

Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao  
<sup>(\*)</sup> npbhirur@lg.ehu.es

## ABSTRACT

The shells of the oyster *Crassostrea* sp. of the Somocuevas beach preserve EsMT patterns in the hinge region that can be used to establish paleoambiental conclusions, like the presence of periods of annual transit in the, so called, Zonas de Transición (ZT). The interaction of diagenetical fluids with the shell through the ZT was favoured by the existence of a microporosity that was developed in zones rich in organic matter, related to periods of low rate or cease of the shell growth, giving rise to an enrichment in diagenetic elements: Mg, Fe and Mn in the cements that filled up this microporosity. The cements that filled the cameras, originally empty, are enriched in Fe, Mn and Mg, with respect to the regular foliated calcite of the shell, which indicates that a diagenesis in reducing conditions, with mixing-water contributions, has taken place.

Key words: *Crassostrea* sp., diagenesis, Albian-Cenomanian, Cantabria.

Geogaceta, 39 (2006), 159-162  
 ISSN: 0213683X

## Introducción

La línea de investigación iniciada con el estudio de las ostras *Crassostrea* sp. del Albiense-superior-Cenomaniense inferior de Cantabria, ha permitido reconocer, en una primera fase, los diferentes tipos de microestructuras preservadas en las valvas y la diagénesis temprana de poca intensidad sufrida, además de señalar evidencias de crecimiento estacional todavía detectables (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005a). Este segundo trabajo, basado en dos transectos seleccionados, pretende establecer la composición de la calcita, además de la evolución y tendencias geoquímicas dominantes, relacionadas con los diferentes tonos (amarillo-rojo-mate) de luminiscencia emitida tanto en la zona de charnela, como en la secuencia de cementos formados en las cámaras originariamente vacías. El conocimiento de las vías de avance utilizadas por los fluidos diagenéticos, determinará la interacción y los cambios composicionales sufridos en la calcita biosegregada de las conchas y su grado de preservación. Todo ello complementará el conocimiento de los procesos diagenéticos registrados en otros bivalvos fósiles (inocerámidos y rudistas) de la Cuenca Vasco Cantábrica (Gómez-Alday *et al.*, 2004; Jiménez-Berrocoso *et al.*, 2004; Regidor-Higuera *et al.*, 2004).

## Contexto geológico

Las ostras *Crassostrea* sp. forman un único biohermo englobado en facies estuarinas que afloran en los acantilados de la playa de Somocuevas (Liencreas, Cantabria; latitud/longitud 43°28.10'N/003°56.60'W), en la zona occidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica. La columna estratigráfica establecida (46 m de potencia), sitúa el biohermo en su parte central (18 m), que corresponde con una edad Albiense superior o Cenomaniense inferior (Wilmsen, 1997). Un mayor detalle de las características sedimentológicas, así como de otros aspectos del biohermo, ha sido expuesto en Higuera-Ruiz y Elorza (2005a).

## Metodología

Los ejemplares seleccionados han sido cortados en la dirección del eje de crecimiento, por medio de una sierra de precisión Buehler (Isomet 2000). Las observaciones por catodoluminiscencia (CL) se realizaron con un microscopio Olympus BH-2 y un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII, en las mismas condiciones descritas por Gómez-Alday *et al.* (2004). De las 15 láminas delgadas estudiadas, se ha escogido la que mejor conserva la zona de charnela, para ser sometida a análisis geoquímico (Fig. 1A). Los análisis

se han llevado a cabo con una microsonda electrónica CAMECA SX 100 (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrant, Francia), siguiendo la metodología empleada por Jiménez-Berrocoso *et al.* (2004). Los cationes analizados: Mg, Sr, Na, Ba, Fe, Mn y Ca, han sido normalizados respecto a este último elemento (mmol/mol). Se han realizado dos transectos, uno en la zona de charnela de la valva derecha de la ostra (Figs. 1A-B), denominado T1 (9,76 mm longitud, 651 puntos y 15 micras de espaciado). El T2, en los cementos que rellenan una de las cámaras (1,05 mm longitud, 105 puntos, 10 micras de espaciado) (Figs. 1A-C). Para el T1, y teniendo en cuenta el comportamiento luminiscente de la microestructura Regular Foliada (RF), se han separado cinco zonas: RF1, ZT1 (Zona de Transición uno), RF2, ZT2 y RF3 (Fig. 2A). Para el T2, se han separado 8 zonas: RF1, CR1 (Cemento Rojo uno), CA1 (Cemento Amarillo uno), CRA (Cemento Rojo y Amarillo), CA2, CR2, CA3 y RF2 (Fig. 3A).

## Geoquímica vs. Luminiscencia en la concha: transecto T1

Los perfiles molares que dibujan los elementos químicos analizados Mg, Sr, Na, Fe y Mn, permiten definir 2 grupos para el transecto T1 (Figs. 2B-F).

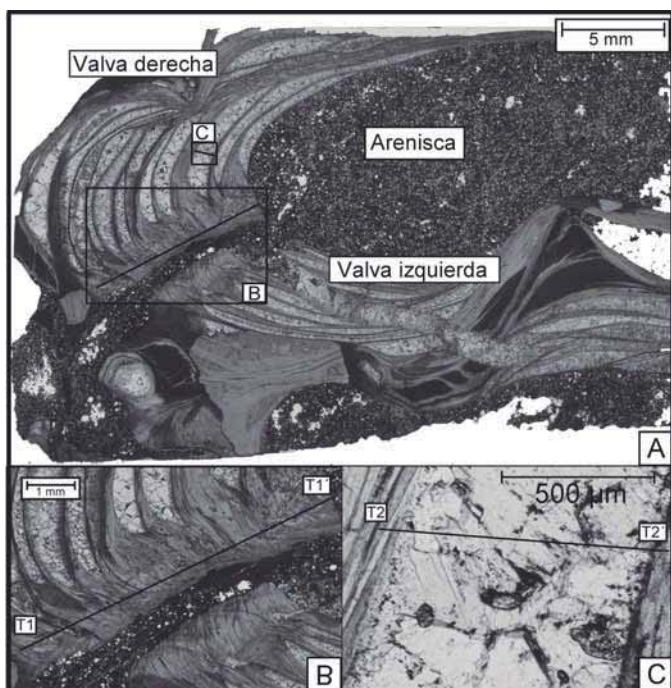


Fig. 1.- A) Corte longitudinal de la concha de *Crassostrea* sp estudiada, junto con la localización de los dos transectos realizados. B) Detalle del transecto T1. C) Detalle del transecto T2.

Fig. 1.- A) Longitudinal section of the *Crassostrea* sp. shell studied, with the location of the transects realized. B) Transect T1 in detail. C) Transect T2 in

a) *Perfiles sinusoidales bien definidos*: El ratio molar Mg/Ca presenta una media de  $6,91 \pm 2,79$  mmol/mol ( $n=647$ ). Los valores más altos aparecen en ZT1 y ZT2, que son las zonas de mayor luminiscencia amarilla brillante; la media para ZT1 es de  $8,96 \pm 3,52$  mmol/mol ( $n=69$ ) y para la ZT2 de  $10,89 \pm 2,85$  mmol/mol ( $n=80$ ). Contrariamente, las zonas RF1, RF2 y RF3, con apenas luminiscencia, de rojiza a mate, obtienen medias de  $5,83 \pm 1,77$  mmol/mol ( $n=199$ ),  $5,44 \pm 1,27$  mmol/mol ( $n=120$ ) y  $6,54 \pm 1,94$  mmol/mol ( $n=179$ ), respectivamente (Fig. 2B). El ratio molar Sr/Ca alcanza un valor medio de  $0,97 \pm 0,25$  mmol/mol. Los máximos están en RF1, RF2 y RF3, cuyos valores medios son de  $0,97 \pm 0,23$  mmol/mol,  $1,02 \pm 0,23$  mmol/mol, y  $1,00 \pm 0,19$  mmol/mol, respectivamente. Los mínimos en ZT1 y ZT2, con valores medios de  $0,93 \pm 0,32$  mmol/mol y  $0,83 \pm 0,31$  mmol/mol, respectivamente (Fig. 2C).

b) *Perfiles ligeramente sinusoidales*: El ratio molar Na/Ca presenta una media de  $4,34 \pm 3,29$  mmol/mol. Los valores máximos están en la ZT2 con un valor medio de  $5,12 \pm 5,80$  mmol/mol. Los mínimos se localizan en las zonas RF1, RF2 y RF3, con valores de  $5,83 \pm 3,10$  mmol/mol,  $3,40 \pm 2,12$  mmol/mol y  $3,14 \pm 1,56$  mmol/mol, respectivamente. Existe una muy ligera tendencia de disminución del ratio molar

hacia la parte más joven de la ostra, definida por la ecuación de la recta:  $y = -0,0045x + 5,8181$  (Fig. 2D).

El ratio molar Fe/Ca presenta un valor medio de  $0,41 \pm 0,41$  mmol/mol. Los valores más altos aparecen en ZT2, con una media de  $0,55 \pm 0,47$  mmol/mol. Los mínimos se localizan en la zona RF1, con un valor medio de  $0,29 \pm 0,47$  mmol/mol. Se observa una tendencia general de incremento en el ratio molar hacia la zona más joven de la ostra, definida por la recta:  $y = 0,0004 \pm 0,2645$  (Fig. 2E).

El ratio molar Mn/Ca ofrece un valor medio de  $0,09 \pm 0,17$  mmol/mol. Las ZT1 y ZT2, son las que presentan los valores máximos de  $0,12 \pm 0,18$  mmol/mol y  $0,15 \pm 0,28$  mmol/mol, respectivamente. Los mínimos se asocian a RF1, RF2 y RF3, con valores medios de  $0,09 \pm 0,16$  mmol/mol,  $0,07 \pm 0,18$  mmol/mol y  $0,07 \pm 0,15$  mmol/mol, respectivamente (Fig. 2F).

#### Geoquímica vs. Luminiscencia en los cementos: transecto T2

Para el transecto T2, además de las 8 zonas establecidas anteriormente, se han agrupado los perfiles geoquímicos según su respuesta luminiscente (Fig. 3A).

a) *Perfiles claramente relacionados con la luminiscencia*: El ratio molar Mg/Ca pre-

senta una media de  $11,39 \pm 4,94$  mmol/mol ( $n=95$ ). El perfil está determinado por la concha (RF1 y RF2) y por los cementos con sus variaciones de luminiscencia. Las zonas CR1 ( $n=9$ ) y CR2 ( $n=30$ ) presentan una media conjunta de  $9,22 \pm 4,44$  mmol/mol, mientras que las CA1 ( $n=23$ ), CA2 ( $n=9$ ) y CA3 ( $n=5$ ) ofrecen una media de  $14,06 \pm 4,26$  mmol/mol. La zona CRA ( $n=11$ ), presenta una media de  $13,59 \pm 2,55$  mmol/mol (Fig. 3B).

La media del ratio Fe/Ca es de  $3,24 \pm 4,00$  mmol/mol y del Mn/Ca de  $0,96 \pm 0,69$  mmol/mol. El ratio Fe/Ca frente al Mn/Ca es superior en todas las zonas salvo en CA1, donde presenta un valor de  $0,38 \pm 0,85$  mmol/mol, mientras que el Mn/Ca es de  $0,92 \pm 0,28$  mmol/mol. La zona con una media superior en el ratio Fe/Ca es CR1, con  $8,85 \pm 7,03$  mmol/mol; para el Mn/Ca es CRA, con un valor de  $1,56 \pm 1,50$  mmol/mol. Los valores medios más bajos de Fe/Ca los presentan RF1 ( $n=10$ ) y RF2 ( $n=8$ ), con  $0,56 \pm 0,38$  mmol/mol y  $1,05 \pm 0,67$  mmol/mol; para el Mn/Ca las mismas zonas, con valores de  $0,10 \pm 0,15$  mmol/mol y  $0,40 \pm 0,37$  mmol/mol, respectivamente (Figs. 3E-F).

b) *Perfiles no relacionados con la luminiscencia*: El valor medio del ratio Sr/Ca es de  $0,20 \pm 0,20$  mmol/mol. El Sr/Ca sufre un fuerte control por la presencia o no de concha. En las zonas RF1 y RF2, presenta valores medios de  $1,12 \pm 0,27$  mmol/mol y  $0,51 \pm 0,34$  mmol/mol, mientras que en las zonas con cemento, el valor máximo lo presenta CR1, con tan sólo  $0,26 \pm 0,18$  mmol/mol (Fig. 3C). El ratio molar Na/Ca ofrece una media de  $4,99 \pm 17,08$  mmol/mol. Los valores más altos, aunque con una gran dispersión de datos, aparecen en las zonas CR1,  $22,59 \pm 43,23$  mmol/mol, y CA2,  $11,53 \pm 30,37$  mmol/mol (Fig. 3D). El ratio Ba/Ca presenta un valor medio de  $0,07 \pm 0,10$  mmol/mol. A pesar de los valores muy bajos y los altos límites de detección, se observa un ligero aumento desde la zona CA1 hacia el final del transecto, definido por la ecuación de la recta:  $y = 0,0008x + 0,043$  (Fig. 3E).

#### Discusión

*Grado de alteración de la señal geoquímica original en la concha.*

Las conchas se consideran no alteradas diagenéticamente cuando no presentan síntomas de recristalización ni disolución, no son luminiscentes y geoquímicamente ofrecen bajos contenidos de Fe y Mn, y altos de Sr y Na (Brand y Veizer, 1980; Grossman *et al.*, 1996). Sin llegar a cumplir estrictamente estas condiciones, en la microestructura RF del ejemplar de

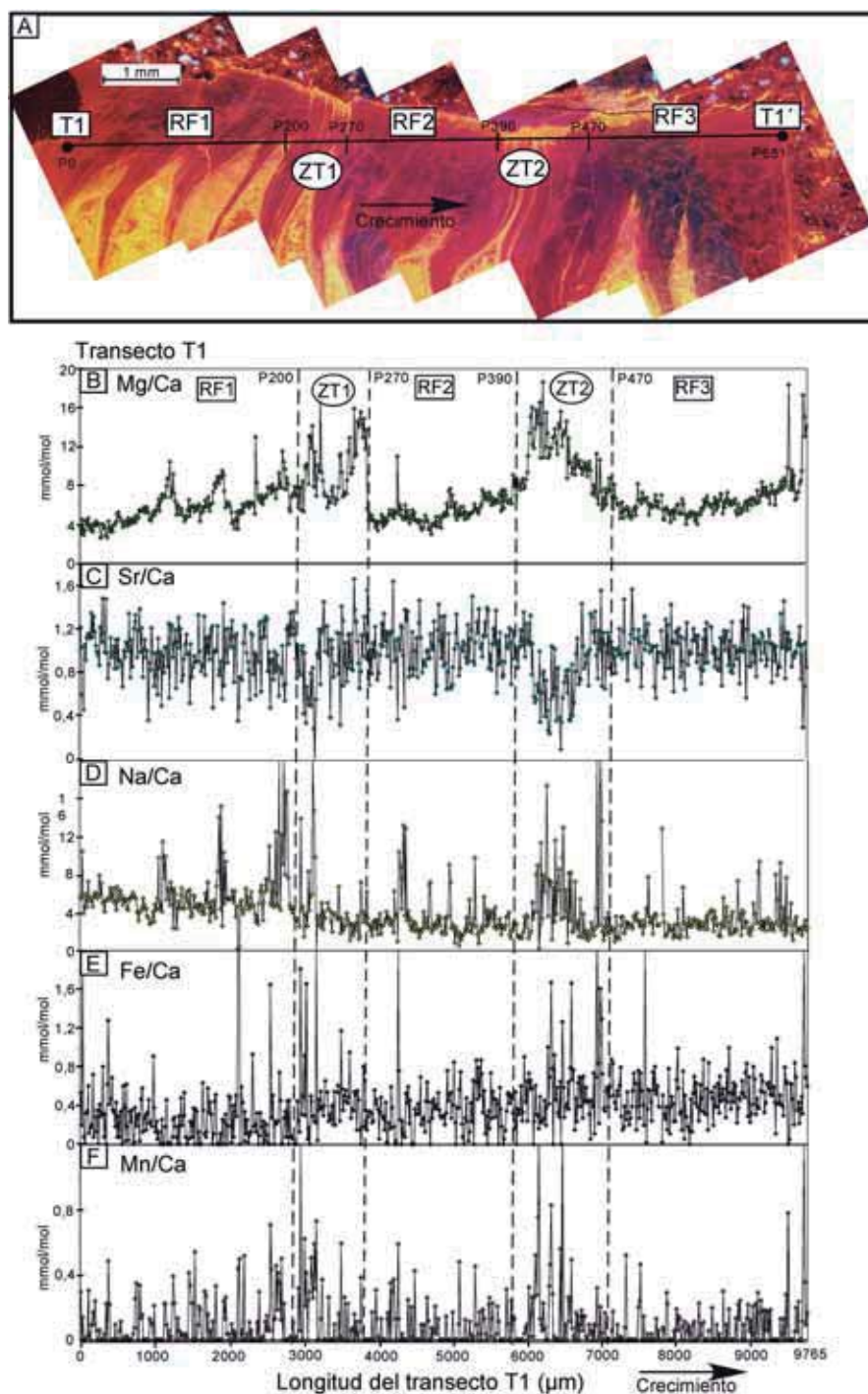


Fig. 2.- A) Transecto T1 y zonas definidas. B-F) Evolución geoquímica de los elementos químicos analizados (ver el texto).

Fig. 2.- A) T1 transect with the zones defined. B-F) Geochemical trends of the chemical elements analyzed (see the text).

*Crassostrea* sp. estudiado, se puede reconocer algún tipo de señal paleoambiental. En nuestra experiencia con ejemplares de *Crassostrea gigas* actuales, la evolución sinusoidal del ratio Mg/Ca a lo largo de la charnela ha sido relacionada con las variaciones estacionales de temperatura en el agua estuarina, donde los máximos coinciden con periodos de temperaturas relativas altas (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005b). En

la RF de *Crassostrea* sp. se observa una sinusoidalidad del Mg/Ca, valores máximos, y Sr/Ca, mínimos, marcada por la presencia de las ZT (Figs. 2B-C). Esta sinusoidalidad resulta ser diagenética y no paleoambiental, puesto que las ZT1 y ZT2 eran originariamente ricas en materia orgánica, y marcaban morfológicamente la existencia de periodos de aguas frías y escaso crecimiento, con mínimos de Mg/Ca;

ahora son las vías de avance de la diagénesis, reflejada por una luminiscencia amarilla intensa, con máximos de Mg/Ca y mínimos de Sr/Ca, como consecuencia de la rápida descomposición de la materia orgánica, que produce una microporosidad favorecedora de la entrada de los fluidos y posterior precipitación de cementos.

En cuanto al contenido de Na, se debe tener cuidado en las interpretaciones paleoambientales basadas en sus datos, debido a que ciertas cantidades de este elemento pueden estar incorporadas intersticialmente en defectos de la red (Brand y Morrison, 1987). Se ha encontrado una disminución en el ratio Na/Ca, a medida que aumenta la vida de la ostra en ejemplares de *Crassostrea gigas* actuales (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005b), esta disminución se observa también en los ejemplares de *Crassostrea* sp. marcada por una ligera pendiente negativa (Fig. 2D). El enriquecimiento en el ratio Fe/Ca en las ZT es claramente diagenético, tal y como ocurre en los cementos de las cámaras. Esta misma explicación puede darse para el incremento de Mn/Ca (Figs. 2E-F).

#### Concentración de EsMT en los fluidos diagenéticos

En una primera comparación, podemos observar que los cementos que ocupan las cámaras tienen concentraciones elementales superiores en Mg, Fe y Mn e inferiores en Sr y Na respecto a la calcita que constituye la RF de la concha. Jiménez-Berrococo *et al.* (2003) encontraron que los cementos incluidos en la pared alveolar de ostreoides (*Pycnodontes*) respecto a la concha de inocerámidos, tienen el Fe y Mn más alto y son inferiores en Mg, Sr y Na. Si bien, hay que tener en cuenta que el contenido medio de Mg en la concha de estos inocerámidos, así como del bivalvo actual *Atrina rigida*, supera los 3000 ppm, y en la concha de *Crassostrea* sp es de tan sólo 1400 ppm, por lo tanto, es más fácil que los cementos tengan mayores contenidos en Mg respecto a la concha en *Crassostrea* sp. que en los inocerámidos o *Atrina rigida*.

Por medio de la estratigrafía de cementos se puede establecer, hasta la zona CR2, un orden de precipitación en la cavidad estudiada (Fig. 3A). Los cementos contienen altos valores fluctuantes de Mg, señalados también por la luminiscencia (zona CR1 hasta la CA2), para caer fuertemente por agotamiento del mismo en la zona central de CR2, dado el carácter cerrado del sistema.

La degradación de la abundante materia orgánica existente en un ambiente estuarino, ejerce un fuerte consumo de oxígeno que propicia la rápida creación de condiciones

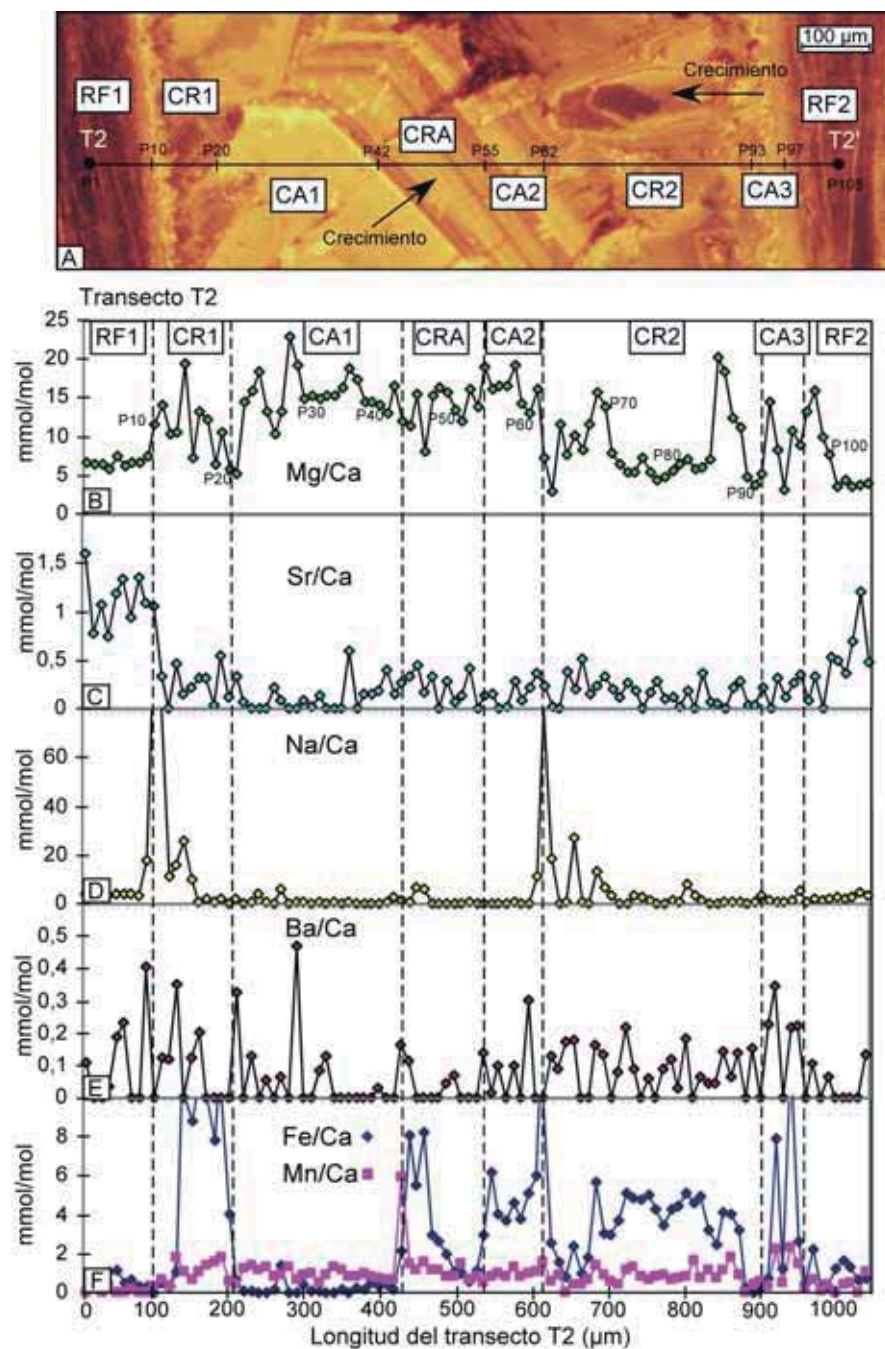


Fig. 3.- A) Transecto T2 con las zonas definidas. B-F) Evolución geoquímica de los elementos químicos analizados (ver el texto).

Fig. 3.- A) T2 transect with the zones defined. B-F) Geochemical trends of the chemical elements analyzed (see the text).

reductoras en las aguas intersticiales salobres. Lo cual, puede explicar fácilmente el enriquecimiento de Fe y Mn en los cementos, ya que los iones  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  presentan gran movilidad en un sistema que evoluciona en condiciones reductoras (Chester, 2000). La zonación de cementos observada, es reflejo de fluctuaciones en los contenidos de  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  en las aguas intersticiales. El  $Fe^{2+}$  presenta una mayor fluctuación que el  $Mn^{2+}$ , que se mantiene más bajo y con trazado regular en el transecto, de manera que en

la zona CA1, con mayor luminiscencia, el contenido de Fe, como elemento inhibidor de la luminiscencia, se sitúa por debajo del Mn, elemento activador.

### Conclusiones

El comportamiento luminiscente y el quimismo elemental obtenido en un transecto completo (9,76 mm y 651 análisis), permite confirmar la presencia de periodos estacionales en las ostras

*Crassostrea* sp. de edad Albiense superior-Cenomaniense inferior. Las vías de avance de los fluidos diagenéticos se producen por las ZT, donde el mayor contenido en materia orgánica, relacionado con la ralentización o cese del crecimiento de la concha, favoreció una microporosidad por descomposición de la misma, e inmediata ocupación por los fluidos diagenéticos ricos en Mg, Fe y Mn. La diagénesis fue débil, detectada en las ZT, mientras que las RF apenas quedaron afectadas.

Los cementos zonados (T2, 1,05 mm y 105 análisis) que ocupan las cámaras están enriquecidos en Fe, Mn y Mg, respecto a la calcita de la microestructura RF de la concha, lo que indica que el relleno se ha producido en condiciones reductoras y con aguas salobres ricas en los citados elementos.

### Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de R. Higuera-Ruiz y ha sido financiado por los proyectos de investigación 9/UPV 00130.310-14596/2002 y 1/MCYT 00130.310-15226/2003 (BTE2003-00733).

### Referencias

- Brand, U. y Veizer, J. (1980). *Journal of Sedimentary Petrology*, 50, 1219-1236.
- Brand, U. y Morrison, J.O. (1987). *Geoscience Canada*, 14, 85-107.
- Chester, R. (2000). *Marine Geochemistry*, 2nd Ed., Blackwell Science, 506 p.
- Gómez-Alday, J.J., López, G. y Elorza, J. (2004). *Cretaceous Research*, 25, 649-668.
- Grossman, E.L., Mii, H.S., Zhang, C. y Yancey, T.E. (1996). *Journal of Sedimentary Research*, 66, 1011-1022.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2005a). *Geogaceta*, 38, 111-114.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2005b). *Revista de la Sociedad Española de Geología*. In press.
- Jiménez-Berrococo, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2003). *Geogaceta*, 34, 143-146.
- Jiménez-Berrococo, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2004). *Facies*, 50, 35-60.
- Regidor-Higuera, I., García-Garmilla, F. y Elorza, J. (2004). *Geogaceta*, 35, 151-154.
- Wilmsen, M. (1997). *Das Oberalb und Cenoman im Nordkantabrischen Becken (Provinz Kantabrien, Nordspanien): faziesentwicklung, bio- und sequenzstratigraphie*. Tesis Doctoral, Univ. de Berlín, 167 p.