Paleoclima y diagénesis en las calizas rojas de Ereño (Aptiense superior-Albiense inferior, Bizkaia)

Palaeoclimate and diagenesis in the red limestones of Ereño (upper Aptian-lower Albian, Bizkaia)

Laura Damas Mollá, Arantza Aranburu Artano y Francisco García Garmilla

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco. Ap. 644, 48080-Bilbao (Spain). laura.damas@ehu.es, arantza.aranburu@ehu.es, patxi.garmilla@ehu.es

ABSTRACT

Carbon and Oxygen isotopic values measured on rudist and Chondrodonta sp. shells from the red urgonian limestones of Ereño (Upper Aptian-Lower Albian, Bizkaia) have been demonstrated to be a very useful tool for reconstruction of both palaeoenvironmental features and diagenetic conditions that affected the famous ornamental stone. The $\delta^{18}O$‰ (PDB) values obtained from rudist recrystallized hipostraca suggest an influence of increasing diagenetic temperatures rather than the action of meteoric waters during early diagenetic stages. On the other hand, the $\delta^{18}O$‰ (PDB) values from diagenetically less-affected shells (Chondrodonta sp.) and parts of the shells (rudist miostraca) reveal palaeotemperatures of 19-27ºC very close to those of coetaneous marine waters and compatible with the seasonal variations described for a 30ºN palaeolatitude in the Tethys domain. Palaeoesalinities in the marine waters of the Ereño platform could oscillate between 32-36‰, slightly above the normal values recorded at present.

Key words: *Palaeoclimate, diagenesis, C and O isotopic values, rudist shells, Lower Cretaceous*

Geogaceta, 47 (2009), 61-64
ISSN: 0213683X

Introducción y objetivos

En los estudios sobre la geoquímica de las rocas carbonatadas, los isótopos estables que se caracterizan con mayor frecuencia son los de carbono y oxígeno. En el medio marino, el bicarbonato disuelto en el agua da lugar a una fase de CO_2 a partir de la cual podemos estimar las relaciones isotópicas de C y O que han quedado reflejadas tanto en la roca como en las conchas de los organismos que vivieron en ese medio.

El CO_2 presente en la atmósfera se encuentra regulado por el equilibrio existente entre el aire y el agua de los océanos mediante el denominado ciclo del carbono. En los océanos dominan a veces las reacciones inorgánicas del carbonato, como es la disolución de caparazones de organismos muertos, pero en la cantidad y tipificación isotópica del CO_2 también influyen los procesos orgánicos de respiración y fotosíntesis del plancton de la superficie (Skelton, 2006; Kelley, 2006).

El carbono tiene dos isótopos estables: ^{13}C (1,1%) y ^{12}C (98,9%). Así que la relación teórica $^{13}C/^{12}C$ ($\delta^{13}C$) es de 0,011, pero este valor puede sufrir modificaciones naturales tanto cinéticas como de equilibrio químico hasta en un 100‰ (Nier, 1950).

También los procesos orgánicos, como los fotosintéticos, tienden a incrementar el ^{12}C sobre el ^{13}C, que está más involucrado en las reacciones inorgánicas.

Por su parte, el oxígeno presenta tres isótopos estables: el ^{16}O (99,76%), o ligero, que predomina en aguas dulces, el ^{17}O (0,035%) que es muy escaso, y el ^{18}O (0,2%), o pesado, con mayor presencia en las aguas marinas. El estudio de la relación $^{18}O/^{16}O$ ($\delta^{18}O$) nos ayuda a discernir la tipología de las aguas que han intervenido en la precipitación química/bioquímica de los productos carbonatados, y por lo tanto, aproximarnos a su origen primario (biogénico) o secundario (historia diagenética).

De manera convencional, los valores de isótopos de oxígeno y carbono se expresan con referencia al valor estándar del PDB (una concha de Belemnites del Cretácico superior). Además, los del oxígeno también pueden referirse al estándar SMOW (Standard Mean Ocean Water) (Craig, 1961). Un aspecto muy importante es la relación directa que existe entre la temperatura y los isótopos de oxígeno, a

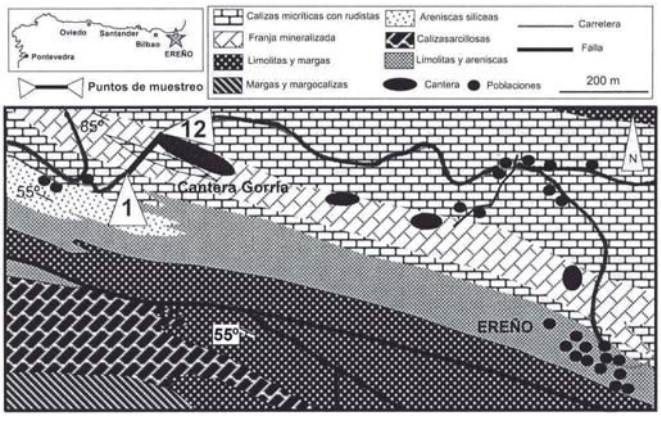

Fig. 1.- Localización geográfica y geológica de la zona de muestreo, situada a lo largo de la carretera entre los puntos 1 y 12.

Fig. 1.- Geographic and geologic location of the sampling area along the road and between points 1 to 12.

Copyright ® 2009 Sociedad Geológica de España / www.geogaceta.com

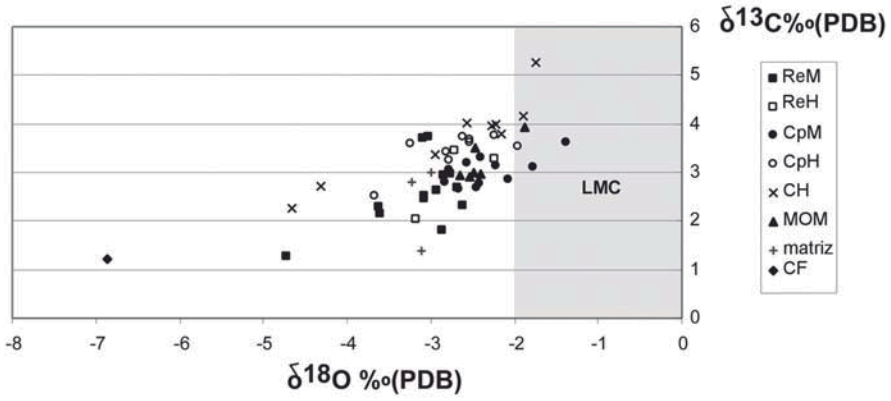

Fig. 2.- Diagrama $\delta^{13}C$‰ (PDB) *vs.* $\delta^{18}O$‰ (PDB) para conchas de requiénidos (Re), caprotínidos (Cp), monopléuridos (MO) y *Chondrodonta* sp. (CH) (M: miostracum; H: hipostracum; CF: calcita en plano de falla).

Fig. 2.- $\delta^{13}C$‰ (PDB) vs. $\delta^{18}O$‰ (PDB) diagram for requienid (Re), caprotinid (Cp), monopleurid (MO) and Chondrodonta sp. (CH) shells. (M: miostracum; H: hipostracum; CF: calcite in a fault plane).

la que también aludiremos en este trabajo siguiendo la ecuación de Craig (1965).

En las calizas rojas del Complejo Urgoniano de Ereño, en Bizkaia, hay una gran abundancia de bivalvos rudistas y *Chondrodonta* sp., que determinan su probado valor como roca hornamental (Damas Mollá *et al.*, 2004, 2006b). En este trabajo presentamos los valores de las relaciones isotópicas de carbono y oxígeno que hemos obtenido en las conchas de estos bivalvos para así poder precisar: a) el grado y tipo de diagénesis sufrida por la roca, y b) las condiciones de paleotemperatura y paleosalinidad en la zona de Ereño durante el Aptiense-Albiense inferior mediante el uso paleotermométrico de los valores isotópicos del oxígeno medidos en las conchas menos diagenetizadas.

Metodología

Se ha llevado a cabo un muestreo de muro a techo de la franja de roca carbonatada mineralizada con óxidos de hierro (Fig.1). Se ha recogido un total de 55 muestras en 12 puntos de muestreo espaciados entre 1 y 2 m. De ellas, 51 corresponden a conchas de varias familias de rudistas: caprotínidos (20), requiénidos (16) y monopléuridos (6), así como de *Chondrodonta* sp. (9).

Las conchas de rudistas conservan sus dos capas bien diferenciadas: el hipostracum o capa interna nacarada (originalmente de aragonito, pero recristalizado a calcita durante la diagénesis), y el miostracum, con microestructura prismática de calcita baja en Mg (LMC) (Damas Mollá *et al.*, 2008b). Las muestras en polvo se tomaron en ambas capas de rudistas con la ayuda de un microtaladro odontológico modelo Drill Micromotor UP 300. También se pulverizaron las 9 de *Chondrodonta* sp., tres más de matriz micrítica y una muestra-control de cristales de falla. Todas se analizaron en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

Para la separación del CO_2 de las muestras se ha seguido el método tradicional descrito por McCrea (1950). En primer lugar, se procede a la eliminación de los posibles restos de materia orgánica introduciendo las muestras en un horno de radiofrecuencia con una placa de cuarzo, modelo PLASMA ASHER EMITECH K1050X, se realiza un vacío parcial y se introduce oxígeno a baja presión, se calienta a una temperatura de 25-30ºC y se deja actuar durante 30 minutos. Para la obtención del CO_2 que contienen las muestras se hace reaccionar en vacío 10 mg. de cada una de ellas con 1 ml. de ácido fosfórico al 102% de concentración.

Para separar el CO_2 del residuo líquido y eliminar los restos de agua, se ha utilizado una línea de vidrio tradicional, dos bombas de vacío, una rotacional y otra difusora, un medidor de presión y varias trampas de acetona y nitrógeno líquido. Las botellas llenas de CO_2 se acoplan al espectrómentro, en este caso modelo VG Isotech SIRA-IITM, con el que se obtienen los resultados isotópicos finales.

Resultados isotópicos de C y O

En la tabla I se presentan los valores máximos, mínimos y medios de las relaciones isotópicas de carbono y oxígeno para cada tipo de concha analizada y la matriz micrítica de la roca. Los valores máximos de $\delta^{13}C$ en conchas de rudistas se sitúan en torno a 3,5‰ (PDB), mientras que para *Chondrodonta* sp. llegan a 5,26‰ (PDB). Los valores mínimos de $\delta^{13}C$ varían entre 2 y 3‰ (PDB) para el conjunto de las conchas. En cuanto a los valores medios de $\delta^{18}O$ varían entre -2,29‰ (PDB) en el caso del hipostracum de los caprotínidos y -3,14‰ (PDB) para el miostracum de los requiénidos. Los más negativos bajan de -4‰ (PDB) en el miostracum de los requiénidos y las conchas de *Chondrodonta* sp. El conjunto de valores obtenidos queda representado en la figura 2 donde además se ha marcado el campo de estabilidad de la LMC para conchas actuales (Morrison y Brand, 1986). Los valores que presentan mayor grado de dispersión alejándose del campo de la LMC son los de miostracum de requiénidos, así como algunos de *Chondrodonta* sp. Los de miostracum de caprotínidos y de monopléuridos presentan un grado de dispersión menor y los puntos, en conjunto, están más próximos al campo de la LMC. Por último, los de hipostracum de requiénidos y caprotínidos se agrupan en el centro de la gráfica. El punto situado más a la izquierda de la gráfica se corresponde con la

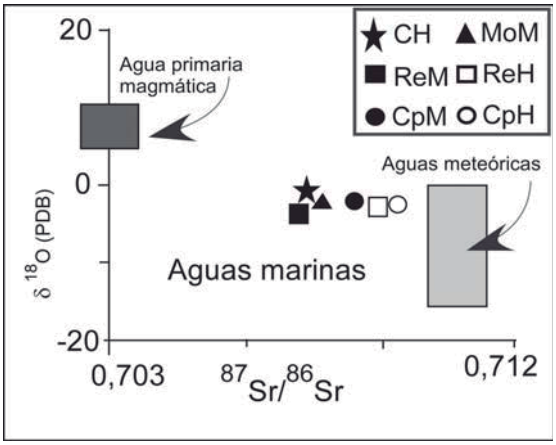

Fig. 3.- Diagrama $\delta^{18}O$‰ (PDB) *vs.* $^{87}Sr/^{86}Sr$ para conchas de requiénidos (Re), caprotínidos (Cp), monopléuridos (Mo) y *Chondrodonta* sp. (CH) (M: miostracum; H: hipostracum)

Fig. 3.- $\delta^{18}O$‰ (PDB) vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ diagram for requienid (Re), caprotinid (Cp), monopleurid (MO) and Chondrodonta sp. (CH) shells. (M: miostracum; H: hipostracum)

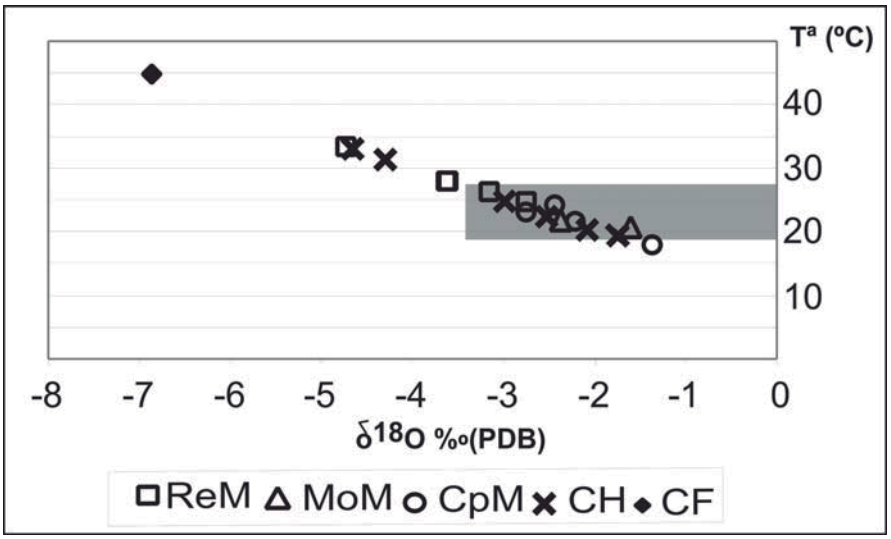

Fig. 4.- Paleotemperaturas obtenidas a partir de los valores de $\delta^{18}O$‰ (PDB) (Re: requiénidos, Cp: caprotínidos, Mo: monopléuridos, CH: *Chondrodonta* sp., M: miostracum, CF: calcita en plano de falla)

Fig. 4.- Palaeotemperatures obtained from $\delta^{18}O$‰ (PDB) values (Re: requienids, Cp: caprotinids, Mo: monopleurids, CH: Chondrodonta sp., M: miostracum, CF: calcite in a fault plane).

muestra-control tomada en cristales de calcita de un plano de falla.

Interpretación de los resultados

Los resultados obtenidos en isótopos de carbono y oxígeno se pueden interpretar desde diferentes vertientes geoquímicas y termodinámicas. Los valores de $\delta^{13}C$ que hemos obtenido se sitúan dentro del rango de los representados en la curva temporal para el Aptiense sup.-Albiense inf. descrita por Veizer *et al.* (1999). Con ello, los valores de $\delta^{13}C$ no parecen haber sido afectados sustancialmente por la diagénesis. Por otro lado, el aligeramiento en los valores de $\delta^{18}O$ respecto de los del campo de la LMC de conchas de bivalvos actuales puede atribuirse a una mayor influencia de las aguas meteóricas sobre el sedimento, o bien a un incremento térmico. Esto hace que los campos de representación de muchos valores negativos del $\delta^{18}O$ coincidan con medios diagenéticos que pueden variar entre el freático meteórico y el de soterramiento (Moore, 1989). Cuando este aligeramiento se produce también con respecto al campo de estabilidad de la LMC (Fig.2), puede tener diferentes explicaciones. En el caso de las muestras de matriz y de los hipostraca de requiénidos y caprotínidos, pueden haber influido, respectivamente, procesos tales como la mineralización sufrida por la matriz y la recristalización que afecta invariablemente a los hipostraca, tal y como hemos documentado en trabajos previos (Damas Mollá *et al.*, 2004, 2006a). Los miostraca de rudistas requiénidos y las conchas de *Chondrodonta* sp. presentan un aligeramiento mayor que los de monopléuridos y caprotínidos, lo que a priori podría indicar una mayor alteración de la señal isotópica en los primeros por un leve incremento térmico. Además, la dispersión de los valores puede ser consecuencia del propio efecto vital derivado del modo de vida epibentónico de estos organismos.

Se puede llegar a una conclusión similar al enfrentar los valores de $\delta^{18}O$ con los de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Damas Mollá *et al.*, 2008a), siguiendo los gráficos propuestos por Veizer *et al.* (1999). Los valores de miostraca y conchas de *Chondrodonta* sp. se encuentran dentro de la zona central que representa las aguas en equilibrio con la calcita precipitada a temperaturas marinas superficiales, mientras que los correspondientes a los hipostraca se acercan, aunque sin entrar, al campo de las aguas meteóricas (Fig.3).

Como adelantamos en la introducción, los valores de $\delta^{18}O$ se pueden utilizar también como paleotermómetros. Como los datos de los hipostraca y la matriz están más alejados de las condiciones originales del ambiente sedimentario, hemos tomado solamente los de los miostraca de rudistas y las conchas de *Chondrodonta* sp. De este modo, las paleotemperaturas obtenidas al aplicar la ecuación de Craig (1965) se encuentran entre 19 y 27ºC (Fig.4), muy similares a las esperables en las plataformas tropicales del Tethys, ya que, durante el Aptiense-Albiense, el entorno de Ereño se correspondía con una plataforma carbonatada situada a una paleolatitud aproximada de 30ºN (Steuber *et al.*, 2005) (Fig.5). Añadamos que la temperatura del agua del mar puede igualmente correlacionarse con la paleosalinidad. Así, y a pesar de que el abanico de temperaturas es relativamente amplio, siguiendo la gráfica de paleotemperatura/paleosalinidad propuesta por Steuber (1999) para los hippurítidos del Cretácico de Grecia, situados a una paleolatitud similar a la de Ereño, se puede estimar una paleosalinidad de las aguas en la plataforma de Ereño del orden del 32-36‰, ligeramente saturada con relación a la salinidad marina actual, que es del 30‰.

Conclusiones

Las conclusiones de este estudio se encuadran en dos apartados: diagénesis y paleoclimatología. Según los resultados isotópicos obtenidos, el grado diagenético que afectó a las conchas de rudistas y *Chondrodonta* sp. puede considerarse bajo y producido por un leve incremento térmico. En particular, los valores de $\delta^{18}O$ de los miostraca de requiénidos y conchas de *Chondrodonta*

		$\delta^{13}C$ ‰PDB	$\delta^{18}O$ ‰PDB
Requiénido Miostracum (ReM) N = 13	MAX	3,73	-2,62
	MIN	1,28	-4,73
	MED	2,574	-3,148
Requiénido Hipostracum (ReH) N = 3	MAX	3,46	-2,24
	MIN	2,05	-3,18
	MED	2,926	-2,710
Caprotínido Miostracum (CpM) N = 10	MAX	3,61	-1,39
	MIN	2,70	-2,83
	MED	3,213	-2,401
Caprotínido Hipostracum (CpH) N = 10	MAX	3,77	-1,96
	MIN	2,52	-3,67
	MED	3,057	-2,29
Monopléurido Miostracum (MoM) N = 6	MAX	3,39	-1,87
	MIN	2,91	-2,708
	MED	3,382	-2,65
Chondrodonta (CH) N = 9	MAX	5,26	-1,75
	MIN	2,26	-4,66
	MED	3,726	-2,753
Matriz N = 3	MAX	3	-3
	MIN	1,4	-3,22
	MED	2,396	-3,11

Tabla I.- Valores máximos, mínimos y medios de $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ (PDB) en conchas de rudistas, *Chondrodonta* sp. y matriz de la roca

Table I.- $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ (PDB) maximum, minimum and mean values for rudist and Chondrodonta sp. shells and rock matrix

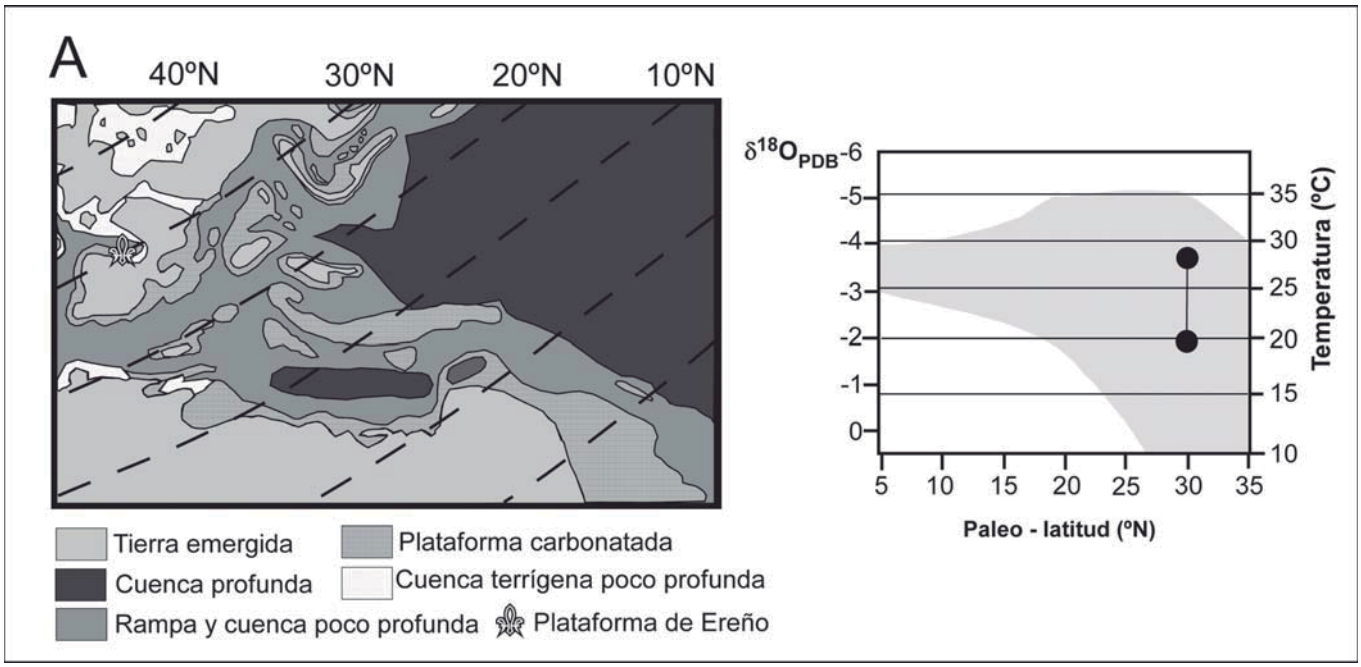

Fig. 5.- Correlación entre paleolatitud y rango de paleotemperaturas para la zona de Ereño durante el Aptiense-Albiense (modificado de Steuber *et al.*, 2005).

Fig. 5.- Correlation between palaeolatitude and palaeotemperature range for the Ereño area during Aptian-Albian (modified from Steuber* et al.*, 2005).

sp. muestran una dispersión moderada, lo que sugiere que quizás no solo influyeron factores térmicos, sino también el propio efecto vital y el modo de vida epibentónico característico de estos organismos.

Las paleotemperaturas estimadas coinciden con las de las aguas marinas coetáneas, apuntando a un ambiente de plataforma marina subtropical. La diferencia entre la máxima y mínima obtenidas (unos 8ºC) es conciliable con la paleolatitud a la que se encontraba la plataforma de Ereño (30ºN), donde en el dominio del Tethys es sabido que los cambios estacionales eran relativamente marcados. A partir de las estimaciones de paleotemperatura, es deducible igualmente una paleosalinidad de las aguas ligeramente mayor (hasta en un 6‰) que los valores medios actuales.

Investigaciones futuras mediante el análisis isotópico sistemático a lo largo de los perfiles esclerocronológicos de las conchas de rudistas permitirán conocer con mayor detalle la evolución paleoclimática de la plataforma de Ereño, especialmente interesante por el hecho de la existencia de un periodo de enfriamiento relativo que abarca precisamente el Aptiense sup.- Albiense inf. (Steuber *et al*. 2005)

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. D. Clemente Recio (Universidad de Salamanca) los consejos y facilidades que amablemente nos ha dado para la realización de los análisis isotópicos. También queremos agradecer a la Dra. Idoia Rosales por el buen criterio seguido en la revisión del presente trabajo. La financiación ha sido con cargo al Proyecto de Cátedra Unesco 06/04.

Referencias

Craig (1961). *Science*, 133, 1702-1703.

Craig (1965). En: *Second Conference on Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (E. Tongiori, Ed.). Consiglio Nazionale della Richerche, 161-182.

Damas Mollá, L., Aranburu, A. y García Garmilla, F. (2004). *Geogaceta*, 36, 159-162.

Damas Mollá, L., Aranburu, A. y García Garmilla, F. (2006a). *Geogaceta*, 40, 191-194.

Damas Mollá, L., Aranburu, A. y García Garmilla, F. (2006b). *Geogaceta*, 40, 195-198.

Damas Mollá, L., Aranburu, A. y García Garmilla, F. (2008a). *Geogaceta*, 44, 103-106.

Damas Mollá, L., Aranburu, A. y García Garmilla, F. (2008b). *Geogaceta*, 44, 107-110.

Kelley, S.P. (2006). En: *The Cretaceous World* (P.W. Skelton, Ed.). Cambridge University Press, 185-207.

McCrea, J.M. (1950). *Journal of Chemical Physics*, 18, 849-857.

Moore, C.H. (1989). *Carbonate Diagenesis and Porosity*. Elsevier, Developments in Sedimentology, 46, 338 p.

Morrison, J. y Brand, U. (1986). *Chemical Geology*, 72, 235-248.

Nier, A.O. (1950). *Physical Review*, 79, 450-454.

Skelton, P.W. (2006). En: *The Cretaceous World* (P.W. Skelton, Ed.). Cambridge University Press, 163-184.

Steuber, Th. (1999). *Journal of Earth Sciences*, 88, 551-570.

Steuber, Th., Rauch, M., Masse, J.-P., Graaf, J. y Malkoc, M. (2005). *Nature*, 427, 1341-1344.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebneth, S.,Godderis, Y., Jasper, T., Korte, Ch., Pawellek, F., Podlaha, O.G. y Strauss, H. (1999). *Chemical Geology*, 161, 59-88.