

# Modificación diagenética temprana de las conchas de inocerámido (Bivalvia). Maastrichtiense inferior. Cuenca Vasco-Cantábrica

*Early diagenetic modification of the inoceramid shells (Bivalvia). Lower Maastrichtian. Basque-Cantabrian Basin*

J. J. Gómez-Alday <sup>(\*)</sup> y J. Elorza

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao. nppelzaj@lg.ehu.es

<sup>(\*)</sup> Dirección actual: Universidad de Castilla-La Mancha. Instituto de Desarrollo Regional. Grupo de Teledetección y SIG. Campus Universitario, s/n. 02071 Albacete. juanjose.gomez@uclm.es

## ABSTRACT

*The petrographic analysis of the inoceramid shells allows to identify some microstructures, which suggest their early modification, previously and during the first burial stages. In this sense, it is important to emphasize the borings produced by epibionts and the formation of an early ferrous-manganese coating in the outer surface of the shell. The desegregation of the prismatic framework and its dispersion in the sediment are other processes that took place during the early stages of burial. The study of the post-mortem modification of the shells brings forward some evidences about the marine bottom oxygenation in the Basque-Cantabrian Basin, just before the inoceramid extinction near the lower-upper Maastrichtian boundary (~69,3 m.a.).*

**Key words:** *Inoceramid, bioerosion, diagenesis, marine oxygenation*

*Geogaceta, 37 (2005), 179-182  
ISSN:0213683X*

## Introducción

Las conchas de inocerámidos (CI) que se encuentran en los materiales del Maastrichtiense inferior de la Cuenca Vasco-Cantábrica, proliferaron en un ambiente marino profundo (Dominio del Arco Vasco) dominado por la existencia de fondos fangosos de grano fino y naturaleza carbonatada. Al parecer, estaban bien adaptados a la existencia de temperaturas del fondo cálidas y con baja oxigenación. Las paleotemperaturas de las aguas profundas, obtenidas a partir del análisis isotópico del oxígeno en las CI, se sitúan próximas a 18 °C durante parte del Maastrichtiense inferior. Es inmediatamente por encima del tránsito Maastrichtiense inferior-superior (~69.3 m.a.), cuando tiene lugar la pérdida gradual en diversidad y abundancia, hasta llegar a su extinción en la Cuenca Vasco-Cantábrica. En las secciones de Sopelana II, Sopelana I y Zumaya, los registros isotópicos del oxígeno, obtenidos a partir del análisis de muestras de roca encajante y CI, exhiben una tendencia hacia valores positivos que se interpreta como un enfriamiento asociado a la entrada de aguas frías y oxigenadas procedentes del Atlántico Norte. En este momento, las tempe-

raturas del fondo pudieron alcanzar valores próximos a 12 °C (ver Gómez-Alday, 2002; Gómez-Alday *et al.*, 2004).

En este contexto paleoambiental, el estudio de la alteración "post-mortem" de las CI aporta evidencias adicionales sobre las características de las aguas (p.e. oxigenación), que ocupaban los fondos del Arco Vasco en el límite Maastrichtiense inferior-superior, justo antes de su extinción. Además, permite estimar el tiempo durante el cual las conchas permanecieron sobre el fondo expuestas a la acción de los fluidos oceánicos. A lo largo de este periodo, sufrieron procesos que modificaron la microestructura prismática calcítica original y dispusieron las conchas para su posterior interacción con los fluidos incluidos en el sedimento, en condiciones progresivamente más reductoras. El diferente grado de preservación morfológica, geoquímica e isotópica que actualmente muestran las CI del Arco Vasco, se empezó a definir en el corto periodo de tiempo que transcurre entre la muerte del bivalvo y su completo enterramiento. Una descripción más amplia del marco geológico y la metodología empleada se pueden encontrar en Gómez-Alday *et al.* (2004) y en este volumen (Gómez-Alday y Elorza, 2004a).

## Estructuras bioerosivas

Sobre la superficie externa de la concha de algunos inocerámidos es frecuente observar perforaciones, con una morfología similar a una hendidura o «coma» y con forma de bolsa en sección transversal a la superficie (Fig. 1A-C). En planta, las dimensiones que alcanzan son submilimétricas (500-750 micras) y pueden profundizar del orden de 500 micras, incluso llegan a atravesar la concha. Cuando el número de las perforaciones es alto, se aprecia un cierto control estructural y composicional, pues se disponen alineadas preferentemente con respecto a las líneas de crecimiento oscuras que se aprecian en la superficie externa de la concha (Fig. 1A). Excepcionalmente, pueden aparecer también en la superficie interna de la concha, lo cual indica que su colonización fue posterior a la muerte del inocerámido.

Por su morfología y disposición pueden estar asociadas con la actividad de crustáceos del tipo cirrípodos como *Rogerella*. Estos epibiontes, de vida sésil, utilizaron la concha como sustrato fijo y soporte para su actividad filtradora en un fondo marino fangoso, situado, en nuestro caso, a una profundidad superior a

1.500 m. También se han identificado colonias de *Rogerella* sobre otros bivalvos y crinoides, así como asociados al endoesqueleto de los belemnites (Sequeiros y Mayoral, 1980, 1999). La aparición de este tipo de perforaciones en el endoesqueleto de algunos belemnites, indica que la muerte del organismo y descomposición de las partes blandas fue anterior a la colonización.

La disposición regular de las perforaciones en toda la superficie de la valva y el tamaño homogéneo, sugiere que los inocerámidos actuaron como sujetos pasivos y no pudieron evitar la instalación de la colonia, bien durante el periodo vital o bien “*post-mortem*”, ya que ambas posibilidades son complementarias. No obstante, las observaciones realizadas permiten inferir que la colonización fue mayoritariamente “*post-mortem*” dado que: a) hay perforaciones que atraviesan completamente la sección de la concha, b) llegan a instalarse en la superficie interna de las conchas, y c) no se ha observado intentos de reparación de las hendiduras por parte del organismo, como respuesta a la agresión de los epibiontes. Los cirrípedos pudieron utilizar las líneas oscuras, ricas en materia orgánica, preferentemente por ofrecer menos resistencia a la acción perforadora. Por otro lado, es interesante señalar que la existencia de estas microestructuras erosivas, asociadas mayoritariamente a la superficie externa de la concha, indica largos periodos sin apenas sedimentación, durante los cuales el bivalvo permaneció sobre el fondo oceánico.

**Pátina de óxidos de hierro y manganeso**

En muestra de mano, y con mayor claridad en lámina delgada, se observa frecuentemente una fina pátina mineralizada (ε10 micras de espesor) de tonos marrón

oscuro que recubre la superficie externa de la concha. La mineralización llega a penetrar en forma de cuña unas pocas micras a través de las superficies que delimitan los prismas de calcita de la zona externa de la concha (ZEC) (Fig. 1D-E). Aunque no se han llevado a cabo disoluciones diferenciales que permitan analizar la pátina y ofrecer la composición exacta de la misma, evidencias indirectas aportan datos sobre su geoquímica. Así, con luz transmitida, se comporta como un mineral opaco y no exhibe luminiscencia. La observación con luz reflejada y su solubilidad en HCl (1M) a temperatura ambiente, indica la ausencia de sulfuros de hierro (p.e. pirita). Si se tratara de estos compuestos, se hubiera detectado a simple vista la alteración a óxidos de hierro y su posterior difusión en la roca encajante, dado que la oxidación de los sulfuros en condiciones subaéreas es inmediata (ver p.e. Nodstrom y Alpers, 1999). Sin embargo, no se producen tales procesos en las conchas estudiadas. Descartada la presencia de sulfuros, y por similitud con otros trabajos, cabe pensar que la pátina debe estar constituida por óxidos de hierro y manganeso.

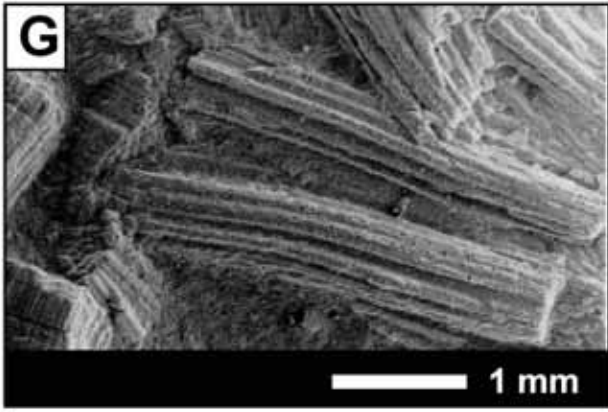
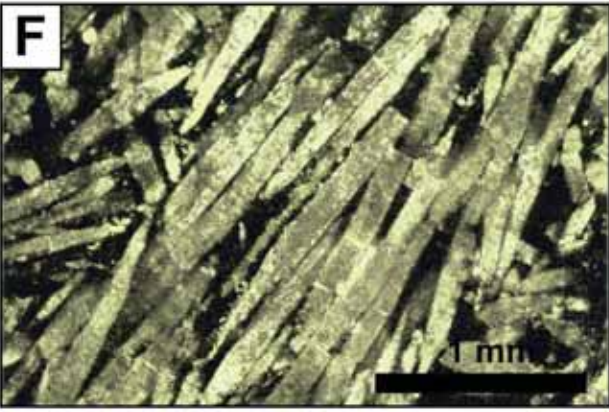
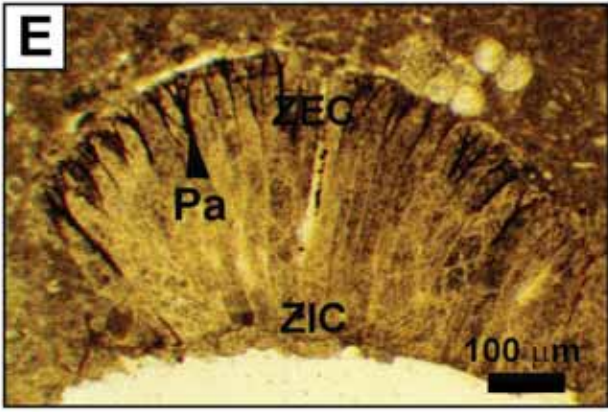
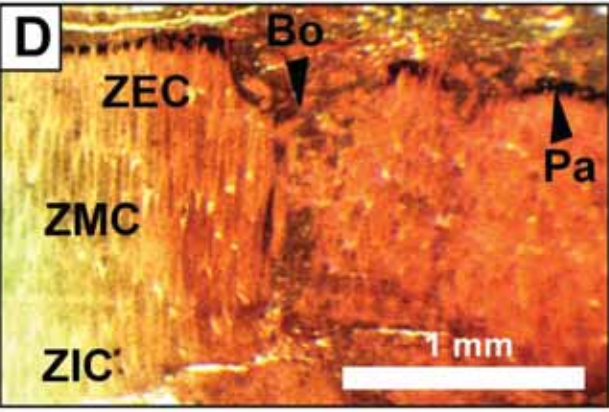
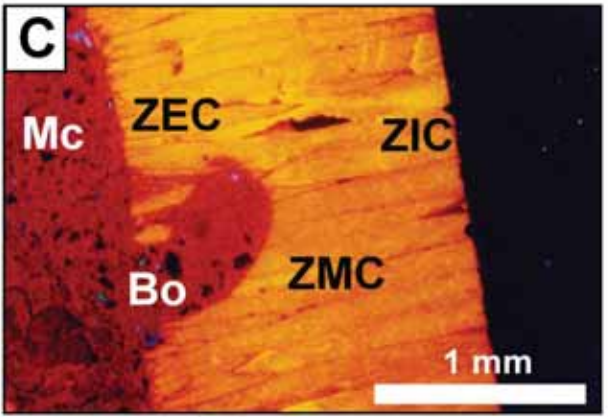
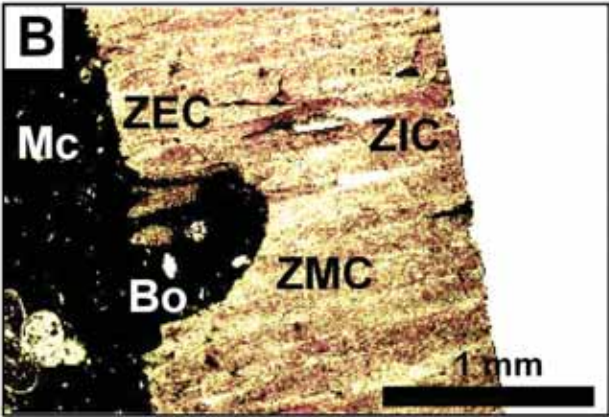
Este tipo de pátinas mineralizadas, también se han descrito en dientes de tiburón y foraminíferos, entre otros restos fósiles, incluidos en sedimentos del océano profundo (Chester, 2000). Por ejemplo, es conocido que en las tecas de los foraminíferos actuales depositados sobre el fondo del Océano Atlántico se detecta habitualmente una pátina de óxidos de hierro y manganeso, la cual se desarrolla poco tiempo después de su depósito, pero en condiciones subóxicas (Palmer, 1985; Palmer y Elderfield, 1985; Vance y Burton, 1999). La composición química de esta pátina puede alcanzar valores medios en Fe/Ca y Mn/Ca del orden de 3610 mmol/gr y 542 mmol/gr, respectivamente (Palmer, 1985). Estos valores son nota-

blemente superiores respecto a las relaciones medias de Fe/Ca (0.118 mmol/gr) y Mn/Ca (0.325 mmol/gr) en la calcita de las tecas propiamente dichas. Los estudios realizados sobre los nódulos de manganeso recogidos a lo largo del Transecto Aitukai Jarvis (Pacífico Sur), indican que la fuente de manganeso y hierro está en el agua marina del fondo, que a su vez se nutre de los aportes continentales ricos en estos elementos (Cronan y Hodlison, 1994; Miller y Cronan, 1994; Chester, 2000). Por otro lado, la presencia de la pátina de óxidos de hierro y manganeso también es indicativa de bajas razones de sedimentación (Fürisch y Pandey, 1999) con largos periodos de exposición a la acción de los fluidos marinos.

En nuestro caso, la existencia de microestructuras bioerosivas posteriores que afectan a la pátina indica que su formación tuvo lugar tempranamente en condiciones todavía oxidantes o débilmente reductoras (Fig. 1D). Si estas condiciones prevalecen durante un largo periodo de exposición, no se favorece la precipitación directa de la pirita, como sulfuro más común, ya que el hierro contenido en las aguas se encuentra en forma de Fe<sup>+3</sup> (Nodstrom y Alpers, 1999). Este dato posee otra implicación importante: puesto que el hierro en estado de oxidación (Fe<sup>+3</sup>) no sustituye al Ca<sup>+2</sup> en la red cristalina de la calcita, debido a la diferencia de carga y tamaño de los iones (Frank *et al.*, 1982), no se inicia el reemplazamiento diagenético habitual en la calcita baja en magnesio (LMC) de la concha. Por consiguiente, la pátina de óxidos de hierro y manganeso, generada en la superficie del inocerámido, puede constituir una barrera, para posteriores acciones diagenéticas que impliquen un regular reemplazamiento de la LMC, como el que se determina por microsonda electrónica (ver Gómez-Alday, 2002; Gómez-Alday y Elorza, 2003).

**Fig. 1.- A) Aspecto de las perforaciones de *Rogerella* sobre una concha de inocerámido en la sección Loya (muestra LO-4). La acumulación de epibiontes posee una orientación que sigue la curvatura de las líneas de crecimiento sobre la superficie externa de la concha; también es posible observar el color oscuro de la pátina de óxidos de hierro y manganeso. B) Morfología de la microestructura bioerosiva (Bo) rellena de Mc, que afecta a la ZEC, sin llegar a la ZIC. La perforación en forma de “coma” se genera por un ataque químico del epibionte, que produce una superficie lisa de disolución. Luz transmitida. Sección Sopolana II, muestra S2-32. C) Igual que la B, en CL. D y E) La oscura pátina (Pa) generada, solamente tapiza la superficie externa de la concha y no la interna. La microperforación (Bo) en D, es posterior a la pátina. Sección Loya, muestra LO-3. En E, la pátina penetra hacia el interior de la ZEC a través de los límites entre prismas. Sección Bidart, muestra BID-I-7. F) Aspecto de los prismas individualizados por la disgregación sufrida. Sección Sopolana I, muestra MA-42. Luz transmitida. G) Prismas parcialmente individualizados y flexionados en la Mc. SEM. Sección Loya, muestra LO-0. Mc: Matriz carbonatada; ZEC: Zona Externa de la Concha; ZMC: Zona Media de la Concha; ZIC: Zona Interna de la Concha; SEM: microscopio electrónico de barrido.**

*Fig. 1.- A) Aspect of Rogerella borings on an inoceramid shell from Loya (sample LO-4). The accumulation of epibionts exhibit an orientation that follows the growth line curvature on the outer shell surface; it is also possible to observe the dark colour of the ferrous-manganese coating. B) Morphology of the bioerosive microstructure (Bo) filled by Mc, that affects the ZEC, but not the ZIC. The “comma-shape” boring is formed by the epibiont chemical attack, which produces a smooth dissolution surface. Transmitted light. Sopolana II section, sample S2-32. C) Just as B under CL. D y E) The dark coating (Pa) produced, only uphollows the outer shell layer but not the inner shell layer. The microboring (Bo) in D is later than the coating formation. Loya section, sample LO-3. In E, the coating penetrates towards the inner ZEC through the prism limits. Bidart section, sample BID-I-7. F) Aspect of the individualized prisms due to the diagenesis that they have undergone. Sopolana I section, sample MA-42. Transmitted light. G) The prisms are partially individualized and flexured in the Mc. SEM. Loya section, sample LO-0. Mc: Carbonate matrix; ZEC: Outer shell layer; ZMC: Middle shell layer; ZIC: Inner shell layer; SEM: scanning electron microscope.*



### Disgregación de las conchas

Con el microscopio petrográfico se observan multitud de prismas individualizados y dispersos en el sedimento carbonatado que proceden de la disgregación física de las valvas (Fig. 1G-H). La densidad relativa de los prismas en el sedimento depende de la proximidad a la concha original que, en condiciones favorables, puede superar la cifra de 100000 prismas/50 gr de sedimento (MacLeod y Orr, 1993). La disgregación se inicia cuando la materia orgánica proteica es oxidada y destruida; la envuelta orgánica proteica, que ocupó las superficies interprismáticas, tenía como finalidad principal producir una flexibilidad y cohesión al entramado prismático de la concha. Su rápida oxidación está condicionada por la presencia y actividad de organismos aerobios, que utilizan el oxígeno disuelto para su temprana descomposición. Este proceso conduce a la disgregación inicial y posterior dispersión en el sedimento por diferentes organismos bioturbadores, como los *Zoophycos*, muy abundantes en la serie sedimentaria.

Todos los procesos descritos pudieron tener una duración variable, ya que la actividad de los microperforadores se detiene una vez que la concha se ha enterrado y la pátina de óxidos de hierro y manganeso se forma a partir de una solución marina. Si se acepta un espesor medio de la concha de 5 mm y unas razones de sedimentación de 50-100 mmka<sup>-1</sup> (sedimento compactado), la colonización de la concha por cirrípedos y la formación de la pátina son procesos que pudieron alcanzar una duración de 50 a 100 años. No obstante, la etapa de desarrollo de la pátina pudo continuar durante los primeros centímetros de enterramiento, hasta el paso a condiciones reductoras.

### Conclusiones

En determinadas CI, asociadas a ambientes profundos del Maastrichtiense inferior del Arco Vasco en la Cuenca Vasco-Cantábrica, se aprecian modificaciones tempranas en su superficie. Posiblemente ya durante su periodo vital y después de la muerte del inocerámido tuvo lugar la colonización de la concha por crustáceos del tipo *Rogerella*. Estos produjeron, mayoritariamente sobre superficie externa de las conchas, estructuras bioerosivas en forma de "coma", regularmente orientadas con las líneas de crecimiento. Otra modificación temprana de las conchas corresponde a la formación de una pátina de óxidos de hierro y manganeso, formada en condiciones óxicas a subóxicas, que pudo actuar como pantalla protectora frente a la diagénesis posterior. Simultáneamente, la descomposición aerobia de la matriz proteica provocó la disgregación de las conchas. La actividad de organismos bioturbadores completó la dispersión de los múltiples prismas en el sedimento. La existencia de estas estructuras bioerosivas asociadas a la superficie de determinadas conchas puede indicar periodos de 50 a 100 años durante los cuales el inocerámido permaneció exhumado sobre el fondo oceánico.

### Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de Gómez-Alday y se ha financiado por los proyectos de investigación UPV/EHU 130.310-EB0177/96 y UPV/EHU 130.310-EB034/99.

### Referencias

Chester, R. (2000). *Marine Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed., Blackwell Science, 506 pp

- Cronan, D.S. y Hodkinson, R.A. (1994). *Journal of the Geological Society, London*, 151, 391-401.
- Gómez-Alday, J.J. (2002). *Inocerámidos (Bivalvia): Diagénesis e implicaciones paleoambientales. Maastrichtiense inferior. Golfo de Vizcaya. País Vasco*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 232 p.
- Gómez-Alday, J.J. y Elorza, J. (2003). *Netherlands Journal of Geosciences*, 82, 282-301.
- Gómez-Alday, J.J., López, G. y Elorza, J. (2004). *Cretaceous Research*, 25, 649-668.
- Gómez-Alday, J.J. y Elorza, J. (2004 a). *Geogaceta*, 37, 175-178.
- Frank, J.R., Carpenter, A.B. y Oglesby, T.W. (1982). *Journal of Sedimentary Petrology*, 52, 631-638.
- Fürisch, F.T. y Pandey, D.K. (1999). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 145, 119-139.
- MacLeod, K.G. y Orr, W.N. (1993). *Paleobiology*, 19, 235-250.
- Miller, S. y Cronan, D.S. (1994). *Journal of the Geological Society, London*, 151, 403-412.
- Nodstrom, D.K. y Alpers, C.N. (1999). *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*. 6, 133-160.
- Palmer, M.R. (1985). *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 285-298.
- Palmer, M.R. y Elderfield, H. (1985). *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 299-305.
- Sequeiros, L. y Mayoral, E. (1980). *Revista Instituto Investigaciones Geológicas*, 34, 149-159.
- Sequeiros, L. y Mayoral, E. (1999). *Naturaleza Aragonesa. Paleontología*, 10-20.
- Vance, D. y Burton, K. (1999). *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 365-379.