

# Evaluación de los efectos diagenéticos en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en conchas de rudistas y *Chondrodonta* sp. de las calizas rojas del Aptiense – Albiense inferior de Ereño (Bizkaia)

Evaluation of diagenetic effects upon  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in rudist and *Chondrodonta* sp. shells from Upper Aptian – Lower Albian red limestones of Ereño (Bizkaia).

L. Damas Mollá, A. Aranburu Artano y F. García Garmilla

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap. 644, 48940 – Leioa (Spain). laura.damas@ehu.es; patxi.garmilla@ehu.es; arantza.aranburu@ehu.es

## ABSTRACT

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios measured on rudist and *Chondrodonta* sp. shells from upper Aptian – lower Albian red limestones of Ereño (Bizkaia) reveal different degrees of diagenetic alteration when compared to coeval values. *Chondrodonta* sp. and requienid shells show a better degree of chemical preservation, whereas caprotinid and monopleurid shells seem to be more affected by diagenetic fluids. The same conclusion can be obtained when  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values are plotted against cationic contents in Sr, Na, Mg, Fe and Mn.

**Key words:** Strontium isotopes, rudist, Middle Cretaceous, diagenetic degree.

Geogaceta, 44 (2008), 103-106  
ISSN: 0213683X

## Introducción y objetivos

La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el agua del mar ha variado de manera global a lo largo de la historia geológica de la tierra. Estos cambios se han registrado en una curva secular (Burke *et al.*, 1982; Elderfield, 1986; Mc Arthur *et al.*, 2001) (Fig. 1 A), y se deben a diferentes factores, tales como la actividad hidrotermal submarina, los flujos fluviales y el reciclado de carbonatos antiguos por erosión y/o recristalización (Palmer y Elderfield, 1985; Hess *et al.*, 1986). Son numerosos los estudios que utilizan la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las conchas de moluscos y foraminíferos para datar las rocas en las que se encuentran (Steuber, 2001; Bralower *et al.*, 2004), pero hay casos en los que la edad obtenida por este método no coincide con la estimada por otros cauces, como la bioestratigrafía. Esta diferencia se debe a los cambios sufridos en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  como consecuencia de los procesos diagenéticos. El objetivo principal de este trabajo consiste en abordar, desde un nuevo punto de vista, la diagénesis sufrida por las calizas de Ereño mediante el análisis de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las conchas de los bivalvos más abundantes, esto es, los rudistas (requiénidos, caprotínidos y monopléuridos) y *Chondrodonta* sp.

## Metodología

Las conchas de rudistas están formadas por dos capas: la externa o miostracum, compuesta de calcita baja en magnesio (LMC), y la interna o hipostracum, originalmente de aragonito pero que, normalmente, se encuentra recristalizada a calcita por efectos de la diagénesis. A la hora de elegir las muestras para los análisis de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , se ha tenido en cuenta este criterio y se han tomado dos de cada una de las capas de los géneros de rudistas más representativos de las calizas de Ereño, es decir, requiénidos, caprotínidos y monopléuridos (Tabla I). Se han realizado también dos análisis en conchas de *Chondrodonta* sp. Una vez separadas las muestras, se ha llevado a cabo el proceso de pulverizado de las mismas a tamaño polvo (arcilla < 1/256 mm.) con un mortero de ágata, o bien con un taladro odontológico Drill Micromotor UP 300 en el caso de capas muy finas como ocurre con los monopléuridos. Posteriormente se han preparado mediante un ataque ácido con HCl y  $\text{HNO}_3$ . La cromatografía de Sr se ha llevado a cabo por el método de Pin y Bassin (1992) utilizando la resina denominada comercialmente SR.spec.

Las medidas de isótopos de Sr se han realizado en el espectrómetro de masas

Finningan MAT – 262 de la Universidad del País Vasco. Las muestras se han cargado en un filamento de Ta (99,95%) previamente desgaseado en dos estadios a 2 A y 4,5 A durante 30 minutos.

Las condiciones para las medidas de las relaciones isotópicas son: intensidad de haz  $^{88}\text{Sr}$  aproximadamente 4V, adquiriendo 20 bloques de 10 barridos, y empleándose  $^{85}\text{Rb}$  para la monitorización de posibles interferencias isobáricas. Los datos analíticos han sido corregidos mediante la ley lineal de fraccionamiento de masas tomando como constante la relación  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$  (Steiger y Jäger, 1977).

## Isótopos de Estroncio

Se ha realizado un total de 14 análisis. Los resultados aparecen reflejados en la tabla I, así como las desviaciones y el error Standard. El término  $\delta^{87}\text{Sr}$  (Elderfield, 1986; Veizer, 1989) es una notación procedente de la siguiente fórmula:

$$\delta^{87}\text{Sr} = \left[ \left( \frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{muestra})}{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{agua mar})} - 1 \right) \times 10^5 \right]$$

donde la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar es la que existe en la actualidad, es decir  $0,709242 \pm 32$ . Esta notación se utiliza en petrología para poder establecer comparaciones con sus análogos  $\text{d}^{13}\text{C}$  y  $\text{d}^{18}\text{O}$ .

Las calizas rojas de Ereño tienen una edad Aptiense superior – Albiense inferior (Agirrezabala, 1996); el valor de la

relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el agua del mar durante esta época varía desde 0,7074 al final del Aptiense a 0,7072 durante el Albiense inferior (Fig. 1 A). Las conchas de los bivalvos de Ereño deberían tener relaciones acordes a estos valores; en cambio, son susceptiblemente mayores, hasta 0,7093 en el hipostracum de un caprotínido (Fig. 1 B). Esto puede indicar, a priori, cambios en la composición inicial de las conchas, como resultado de la alteración diagenética sufrida por las mismas y de la que ya hemos apuntado varios detalles en trabajos previos (Damas Mollá *et al.*, 2004, 2006 a, b).

mayores en los análisis realizados en el hipostracum que en los del miostracum. Esto se debe a la alteración sufrida en esta capa como consecuencia de la historia diagenética, conocida como neomorfismo, y que ha sido ampliamente abordada en conchas de moluscos desde los trabajos clásicos de Bathurst (1971) y Calvet (1979), así como en esqueletos coralinos (Martin *et al.*, 1986). En la mayor parte de estas transformaciones suele existir un cierto control de la textura previa sobre la resultante recristalizada como hemos visto en los hipostraca de los caprotínidos (Damas Mollá *et al.*, 2004). Si comparamos las relaciones medias de los cationes mayores obtenidos en las conchas de los moluscos de Ereño con su relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Fig. 2) observamos cómo los puntos pertenecientes al miostracum e hipostracum se agrupan en zonas opuestas de la tabla, de manera que los datos obtenidos en el hipostracum se sitúan en la parte derecha de la tabla en todas las gráficas, claramente alejados de los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar. En cambio, los análisis realizados en el miostracum arrojan valores más

**Discusión y conclusiones**

Han sido varios los autores que han puesto de manifiesto la diferencia en las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre muestras alteradas diagenéticamente y no alteradas (Koepnick *et al.*, 1985; Brand, 1991; Bralower *et al.*, 1997; Steuber, 2001). En todos los casos, se ha comprobado un aumento de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  con la diagénesis. Esto ocurre también de modo claro en nuestro caso (Tabla I, Fig. 1 B). Podemos ver cómo los valores son aún

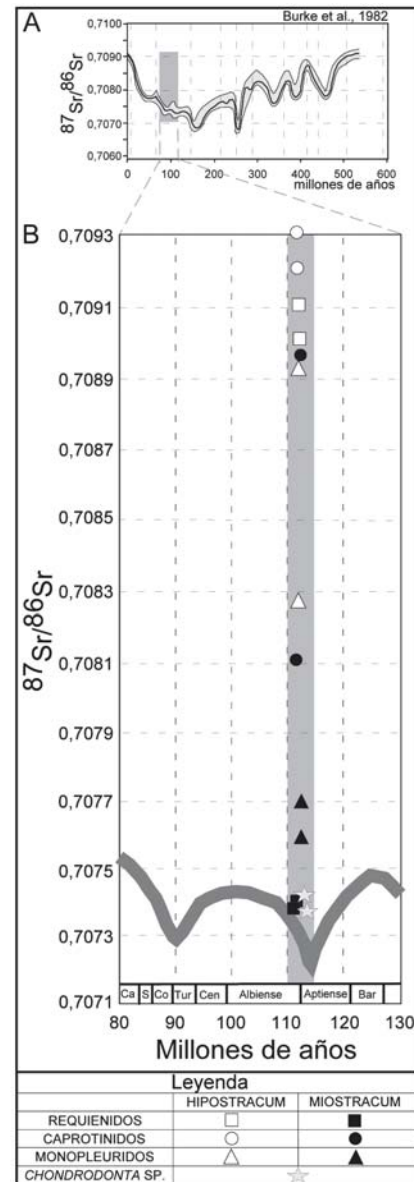


Fig. 1.- A) Variación de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar desde el Cámbrico hasta la actualidad, tomado de Burke *et al.*, 1982. El cuadro sombreado se corresponde con la figura B. B) Representación de las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de rudistas y *Chondrodonta* sp. de Ereño ploteados en la curva de las variaciones de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar durante el Cretácico Medio. La franja sombreada indica el rango de edad de las calizas de Ereño.

Fig.1. – A) Variations in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of sea water from Cambrian to Present, after Burke *et al.*, 1982. The shady square is match up with figure B. B)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of rudist and *Chondrodonta* sp. shells plotted against the curve of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio variations in the sea water during Middle Cretaceous. The shady strip shows the time of deposition of Ereño limestones.

MUESTRA	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1SE(ABS)	1SE(%)	$\delta^{87}\text{Sr}$
Requiénido MiostracumI	0,707400	0,000004	0,0006	-259
Requiénido MiostracumII	0,707403	0,000004	0,0006	-259
Requiénido HipostracumI	0,709046	0,000004	0,0006	-27
Requiénido hipostracumII	0,709133	0,000005	0,0006	-15
Caprotínido MiostracumI	0,708985	0,000004	0,0006	-36
Caprotínido MiostracumII	0,708109	0,000004	0,0006	-160
Caprotínido HipostracumI	0,709321	0,000004	0,0006	11
Caprotínido HipostracumII	0,709205	0,000004	0,0006	-51
Monopleurido MiostracumI	0,707601	0,000004	0,0006	-231
Monopleurido MiostracumII	0,707719	0,000004	0,0006	-241
Monopleurido HipostracumI	0,708964	0,000004	0,0006	-39
Monopleurido HipostracumII	0,708288	0,000005	0,0006	-134
<i>Chondrodonta</i> sp. I	0,707425	0,000004	0,0006	-256
<i>Chondrodonta</i> sp. II	0,707394	0,000004	0,0006	-260

Tabla I.- Valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , desviación estándar 1SE(ABS), error estándar 1SE(%) y  $\delta^{87}\text{Sr}$  obtenidos en conchas de rudistas y *Chondrodonta* sp.

Table I.-  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values, standard deviation 1SE(ABS), standard error 1SE(%) and  $\delta^{87}\text{Sr}$  obtained in rudist and *Chondrodonta* sp. shells.

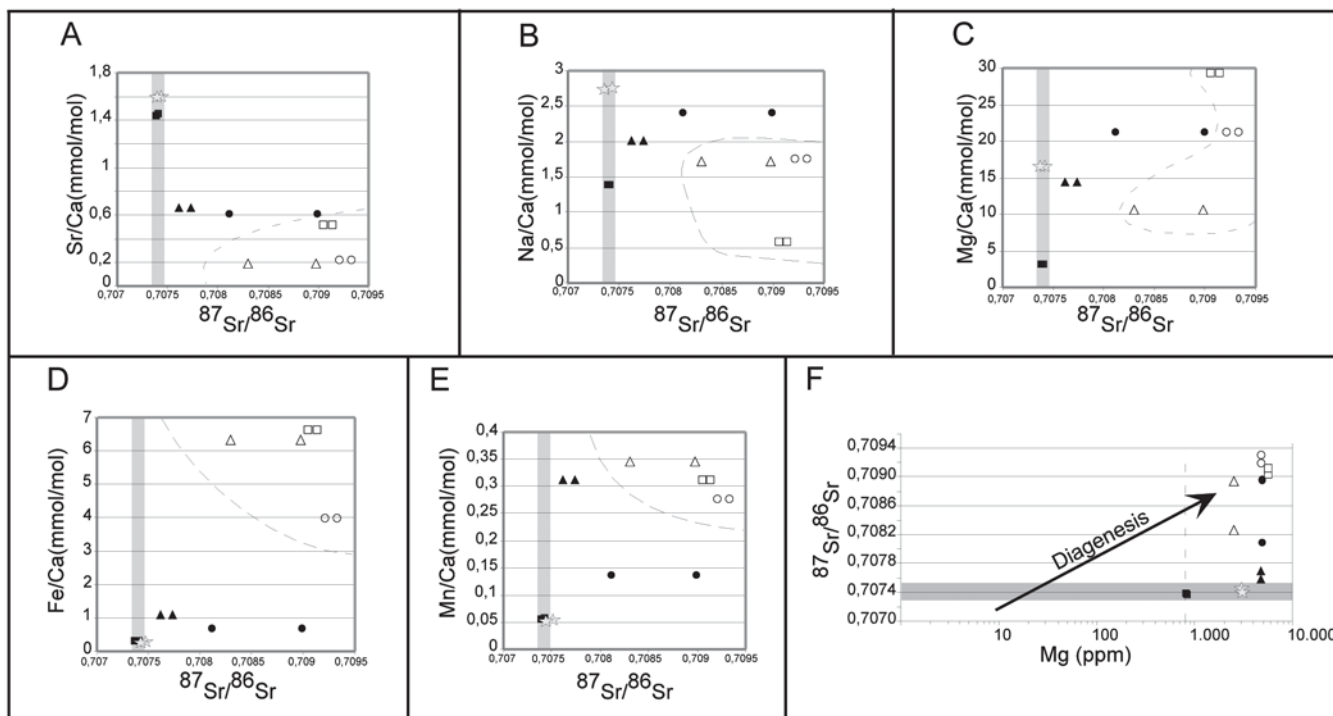


Fig. 2.- Valores medios en mmol/mol de las relaciones Sr/Ca (A), Na/Ca (B), Ma/Ca (C), Fe/Ca (D) y Mn/Ca (E) enfrentados con la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en conchas de rudistas y *Chondrodonta* sp. Valores medios de Mg en ppm (F) enfrentados con la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Las líneas con trazos discontinuos encierran la población de valores indicativos de mayor diagénesis (hipostracum). Las franjas grises indican el rango de valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar durante el Aptiense superior – Albiense inferior. La leyenda es la misma que la de la figura 1.

Fig. 2. – *Sr/Ca* (A), *Na/Ca* (B), *Ma/Ca* (C), *Fe/Ca* (D) and *Mn/Ca* (E) mmol/mol mean values plotted against  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in rudist and *Chondrodonta* sp. shells. Mg ppm mean values (F) plotted against  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio. The dash lines enclose the population of values indicative of higher diagenetic degrees (hipostracum). The shady strips show the range of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of sea water during Upper Aptian – Lower Albian. Same legend as in figure 1.

próximos a los del agua marina coetánea. Fijándonos en los elementos primarios Sr y Na (Fig. 2 A y B) los puntos pertenecientes al hipostracum se sitúan en la parte inferior de la gráfica evidenciando un claro empobrecimiento de estos elementos por la diagénesis y los pertenecientes al miostracum en la superior; pero en los cationes secundarios Fe y Mn (Fig. 2 D y E) se observa el caso contrario. La figura 2 F presenta enfrentados la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y los valores medios de Mg en ppm. Según Brand (1991) cuanto mayores sean la cantidad de Mg y la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las conchas, mayor será el grado de diagénesis meteórica sufrida. En la gráfica de la figura 2 F, vemos de nuevo cómo los análisis realizados en el hipostracum de las conchas se sitúan en la parte superior derecha; por tanto, son indicativos de un mayor grado de alteración diagenética; también podemos apreciar cómo la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del hipostracum se aleja mucho más del valor del agua del mar de la época que la del miostracum.

El análisis de estos resultados nos permite discutir sobre la respuesta de las distintas conchas ante la diagénesis

indicando cuáles pueden reflejar o preservar mejor la composición geoquímica inicial. Para esto, consideraremos los valores de las conchas de *Chondrodonta* sp. y sólo el miostracum de las conchas de los rudistas, que presenta menor grado de alteración a tenor de los valores geoquímicos estudiados. El miostracum de los requiénidos y las valvas de *Chondrodonta* sp. presentan los valores más elevados de la relación Sr/Ca (Fig. 2 A); por el contrario estas conchas ofrecen los valores menores de Fe y Mn (Fig. 2 D y E), por lo que todo apunta a una menor alteración diagenética en comparación con las de monopléuridos y caprotínidos. Esta hipótesis se refuerza viendo la gráfica de la figura 2 F, donde se aprecia cómo los puntos de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de requiénidos y *Chondrodonta* sp. se encuentran en el intervalo de valores perteneciente al agua del mar del Aptiense superior – Albiense inferior. La concentración de Mg más elevada en los *Chondrodonta* sp. se puede explicar por la presencia de dolomita diagenética en su microestructura (Damas Mollá *et al.*, 2006 b).

Con estos resultados, constatamos que la información que nos dan las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  estudiadas en rudistas y *Chondrodonta* sp. de Ereño resulta compatible con los datos de que disponemos en trabajos anteriores; es decir, el grado de alteración diagenética es más acusado en los rudistas caprotínidos y monopléuridos, mientras que las conchas de requiénidos y *Chondrodonta* sp. conservan mejor la señal geoquímica original (Damas Mollá *et al.*; 2004, 2006 a, b). No parece probable que la manifiesta mineralización de óxidos de Fe que impregna la matriz micrítica haya podido tener un papel determinante en la historia diagenética de las conchas, pues éstas no están mineralizadas por óxidos de Fe, lo que sugiere que su sistema diagenético estaba cerrado antes de la mineralización.

#### Agradecimientos

A Sonia García de Medinabeitia Martínez de Lizarduy, por el procesamiento de las muestras y su asesoramiento sobre la metodología empleada. Al proyecto de Catedra UNESCO 06/04 se debe la financiación de este estudio.

## Referencias

- Agirrezabala, L. M. (1996). *El Aptiense – Albiense del anticlinorio nor – vizcaino entre Gernika y Azpeitia*. Tesis Doctoral, UPV – EHU, 429 p.
- Bathurst, R. G. C. (1971). *Carbonate sediments and their diagenesis*. Elsevier, Amsterdam, 620 p.
- Bralower, T. J., Fullagar, P. D., Paull, C. K., Dwyer, G. S. y Leckie, R. M. (1997). *Geological Society of America Bulletin*, 109, 1421 – 1442.
- Bralower, T. J., Fullagar, P. D., McCay, T. A., McLeod, K. G., Bergen, J. y Zapata, E. (2004). *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Result*, 192. Web.
- Brand, U. (1991). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 505 – 513.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. y Otto, J. B. (1982). *Geology*, 10, 516 – 519.
- Calvet, F. (1979). *Evolució diagenètica en els sediments carbonatats del Pleistocè Mallorquí*. Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona, 273 p.
- Damas Mollá, L., Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2004). *Geogaceta*, 36, 163 – 166.
- Damas Mollá, L., Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2006a). *Geogaceta*, 40, 191 – 194.
- Damas Mollá, L., Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2006b). *Geogaceta*, 40, 195 – 198.
- Elderfield, H. (1986). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 57, 71 – 90.
- Hess, J., Bender, M. L. y Schilling, J. G. (1986). *Science*, 231, 979 – 984.
- Koepnick, R. B., Burke, W.H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Nelson, H. F., Otto, J. B. y Waite, L. E. (1985). *Chemical Geology*, 58, 55 – 81.
- Martin, G. D., Wilkinson, B. H. y Lohmann, K. C. (1986). *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 196 – 203.
- McArthur, J. M., Howarth, R. J. y Bailey, T. R. (2001). *The Journal of Geology*, 109, 155 – 170.
- Palmer, M. R. y Elderfield, H. (1985). *Nature*, 314, 526 – 528.
- Pin, C. y Bassin, C. (1992). *Analytica Chimica Acta*, 269, 249 – 255.
- Steiger R. H. y Jäger, E. (1977). *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 359 – 362.
- Steuber, T. (2001). *Cretaceous Research*, 22, 429 – 441.
- Veizer, J. (1989). *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 141 – 167.