

**ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN Y MICROFOTOGRAFÍA DE UNA SECCIÓN CONTINUA  
DE PARAMOUDRA EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL, PAÍS VASCO.**

Analysis by Raman spectroscopy and microphotography of a continuous section of Paramoudra  
in sandstone of the Jaizkibel Formation, Basque Country.



**Carlos GALAN & Carolina VERA MARTIN**  
Sociedad de Ciencias Aranzadi. E-mail: [cegalham@yahoo.es](mailto:cegalham@yahoo.es)  
(Octubre 2009)

# ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y MICROFOTOGRAFÍA DE UNA SECCIÓN CONTINUA DE PARAMOUDRA EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL, PAÍS VASCO.

Analysis by Raman spectroscopy and microphotography of a continuous section of Paramoudra in sandstone of the Jaizkibel Formation, Basque Country.

**Carlos GALAN & Carolina VERA MARTIN**

Sociedad de Ciencias Aranzadi. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain.

E-mail: cegalham@yahoo.es

(Octubre 2009)

## RESUMEN

Los Paramoudras de Jaizkibel son de gran interés ya que se desarrollan en arenisca de edad Eoceno, una litología inusual para su formación. Tanto la concreción del Paramoudra, como el tubo que constituye el ichnofósil, están compuestos de granos de cuarzo, y lo que los diferencia (a simple vista y al microscopio) es la coloración del cemento que los aglutina, el cual se encuentra en pequeñas cantidades. El análisis mineralógico normal y por difracción de rayos X (DRX) no permite discriminar la composición de estos cementos, debido a su pequeño tamaño de grano y potente señal difractada por los granos mayores de cuarzo. En este trabajo se utiliza la espectroscopía Raman para determinar la composición de los tubos y cementos de Paramoudras a través de una sección continua, ilustrada mediante macro y micro fotografías. La composición de los tubos es compleja. Se discuten sus características e ichnología.

*Palabras clave:* Paramoudras, pseudokarst, arenisca, concreciones, geología, espectroscopía, ichnología.

## ABSTRACT

The interest on Paramoudras from Jaizkibel lies in the unusual lithology in their formation (sandstone of Eocene age). The Paramoudra concretions, as well as the tube that constitutes the ichnofossils, are composed of quartz grains, and what makes them different (at first sight and on the microscope) is the colouring of the cement that joins them, which is present in little quantities. The usual mineralogical analysis and by X-ray diffraction doesn't allow to discriminate the composition of these cements, due to its little grain size and powerful signal diffracted by the biggest quartz grains. In this survey we have used Raman spectroscopy in order to determine the tubes and cements composition of Paramoudras across a continuous section, illustrated by macro and microphotography. The tubes composition is complex. Their characteristics and ichnology are discussed.

*Key words:* Paramoudras, pseudokarst, sandstone, concretions, geology, spectroscopy, ichnology.

## INTRODUCCION

Los Paramoudras son concreciones silíceas de gran tamaño organizadas en torno a tubos de organismos marinos. Habitualmente se presentan en creta o margas calcáreas, de edades Cretácico a base del Paleoceno (Cenomaniense a Maestrichtiense-Danés). En Jaizkibel se han formado en torno a tubos de poliquetos marinos, en turbiditas emplazadas durante el Eoceno en zonas oceánicas abisales (GALAN, 2009). Los Paramoudras se localizan en estratos gruesos de arenisca donde se desarrolla un Pseudokarst, con numerosas cavidades, abrigos y geoformas. La roca-caja es una arenisca cuarzosa de grano grueso, de colores claros y cemento carbonático. Esta formada por un entramado de granos de cuarzo, que puede constituir hasta el 90% de la roca (siempre más del 80%), con cantidades minoritarias de feldspatos y micas, cementados por carbonato de calcio. Esta litología resulta inusual para la formación de Paramoudras (GALAN & MOLIA, 2008).

En un trabajo previo analizamos por espectroscopía Raman y XPS tres muestras distintas, que comprendían: una espícula y cordón central, la concreción silícea de otro Paramoudra (y una inclusión nacarada en la misma), y la traza de la prolongación de un tubo de color verde en la arenisca adyacente (GALAN et al., 2009), pero estaba faltando analizar los tres componentes (cordón central, tubo, y concreción envolvente) en una misma muestra, a lo largo de una sección continua, con el objeto de determinar con mayor precisión la composición y características de los tubos que hacen a estas partes diferentes.

En las secciones experimentales hasta ahora efectuadas sobre muestras de Paramoudras hemos encontrado trazas fragmentarias de los tubos (secciones de tubos en cortes transversales y algunas secciones que pueden ser seguidas sólo

unos pocos centímetros longitudinalmente). Dado que los tubos son de pequeño diámetro (6-8 mm, con paredes de en torno a 1 mm de espesor), y dado que las herramientas de corte utilizadas destruyen 2-3 mm de espesor de la muestra, unido todo ello a que los tubos presentan desarrollos sinuosos, no-rectilíneos, y a que es difícil adivinar el lugar más adecuado para efectuar los cortes e interceptar los tubos, hasta el presente no contamos con buenas muestras longitudinales en las que se aprecien tramos importantes de tubos verde a verde-oscuro, que son los predominantes, pero sí de algunos buenos ejemplos de tubos de color marrón (marrón-verdoso en húmedo). De entre las muestras disponibles hemos seleccionado una en la que se puede apreciar bien la heterogeneidad espacial de la concreción del Paramoudra y de los tubos en ella. Esta corresponde al Paramoudra 4a, que es un fragmento extraído de un Paramoudra cilíndrico longitudinal, de varios metros de extensión (descrito en: GALAN et al., 2008). La muestra 4a contiene además una gemación o rama lateral en la que se aprecia internamente el tubo axial y la bifurcación del tubo que da origen a la rama lateral. Por lo que resulta por demás ilustrativo del desarrollo espacial de los tubos y características internas de los Paramoudras de Jaizkibel.

## MATERIAL Y METODOS

En este trabajo se estudia la muestra 4a de un Paramoudra subhorizontal, cilíndrico, de 10 cm de diámetro medio y varios metros de longitud. La muestra 4a es un fragmento que posee una gemación o rama lateral, y en la que internamente se aprecia la bifurcación del tubo axial.

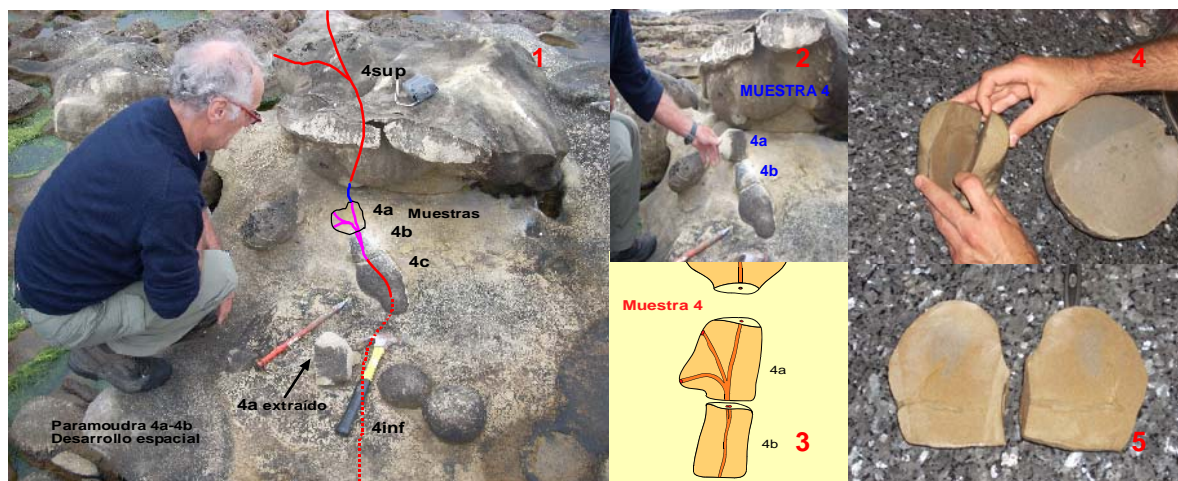
Mediante macro y micrografías se muestra la heterogénea granulometría de la concreción, en la que la trama mayoritaria de granos de cuarzo está unida por cementos que incluyen otros fragmentos detríticos de granulometría mucho más fina.

Los análisis son efectuados por espectroscopía Raman, la cual permite un análisis químico-estructural cualitativo con una resolución espacial muy alta (próxima a un micrón), y se centran en discriminar e identificar la composición de las trazas minoritarias de las paredes de los tubos, de su interior y de la concreción envolvente. Un amplio comentario explicativo sobre la técnica Raman fue presentado en GALAN et al (2009).

## RESULTADOS

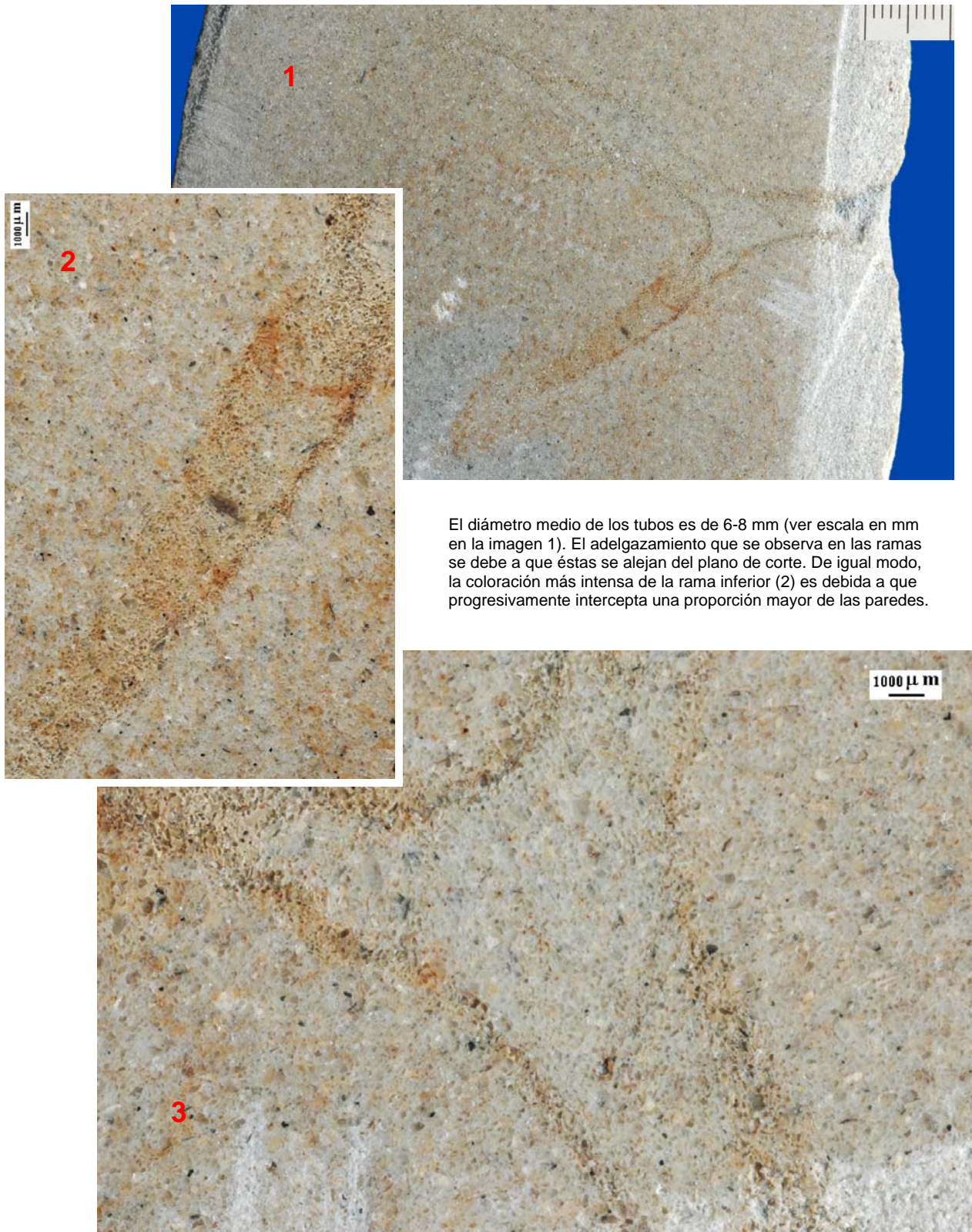
En la Figura 1 se muestra el aspecto general del Paramoudra 4 in situ y la muestra 4a tras su extracción y corte. Este Paramoudra tiene un desarrollo sinuoso oblícuo; su prolongación superior atraviesa una masa irregular mayor, bifurcándose de nuevo, mientras que su prolongación inferior se hunde verticalmente en el sustrato de arenisca. El fragmento 4a presenta una bifurcación doble que origina una gemación. Además del tubo axial cada rama termina en superficie en orificios.

La muestra 4a analizada en este trabajo corresponde a una sección longitudinal cuyo plano corta los dos extremos del tubo axial y uno de los orificios de la gemación. Debido al espesor perdido en el corte y a que los cuatro orificios no se encuentran en un mismo plano, en la sección sólo se aprecia parte del cordón axial y la bifurcación de una de las ramas laterales.



**Figura 1.** Paramoudra 4. Aspecto general indicando la traza de los tubos (1). Posición original del fragmento 4a antes de su extracción (2) y esquema de los tubos (3). Sección longitudinal de la muestra (4) y las dos porciones extendidas (5). En la imagen 4 se aprecia a la derecha otro Paramoudra, esférico, seccionado, en el cual se distinguen trazas verdes de los tubos (fragmentos discontinuos), mientras que en el Paramoudra 4 el color de los tubos es marrón-verdoso.

En la Figura 2 se observa una imagen general de la muestra 4a (corte del Paramoudra 4), con la sección de un tubo ramificado y macrografías más ampliadas de la bifurcación y detalles de un tubo. Puede apreciarse que el interior (cordón) y el exterior del tubo (concreción) son similares y que sólo la coloración de las paredes del tubo diferencia los tres componentes.



El diámetro medio de los tubos es de 6-8 mm (ver escala en mm en la imagen 1). El adelgazamiento que se observa en las ramas se debe a que éstas se alejan del plano de corte. De igual modo, la coloración más intensa de la rama inferior (2) es debida a que progresivamente intercepta una proporción mayor de las paredes.

**Figura 2.** Imagen general de la muestra 4a (1) y macrografías de detalle: de un tubo (2) y de la bifurcación (3).

En las micrografías de la Figura 3 se observa con mayor detalle el interior del tubo (cordón central), la pared del tubo, y el exterior (concreción). Los granos mayores angulosos son de cuarzo, otros más pequeños y oscuros parecen ser laminitas de micas y feldespatos. Algunos agregados más pequeños parecen ser glauconita y restos de fragmentos orgánicos. En 3-1 se aprecia en la parte central de la imagen (flecha) una línea blanquecina muy fina (contorneada de cristales verdes) la cual parece corresponder a la verdadera pared del tubo, en torno a la cual se agregan partículas más pigmentadas. Los colores rojizos sugieren la presencia de óxidos de hierro.

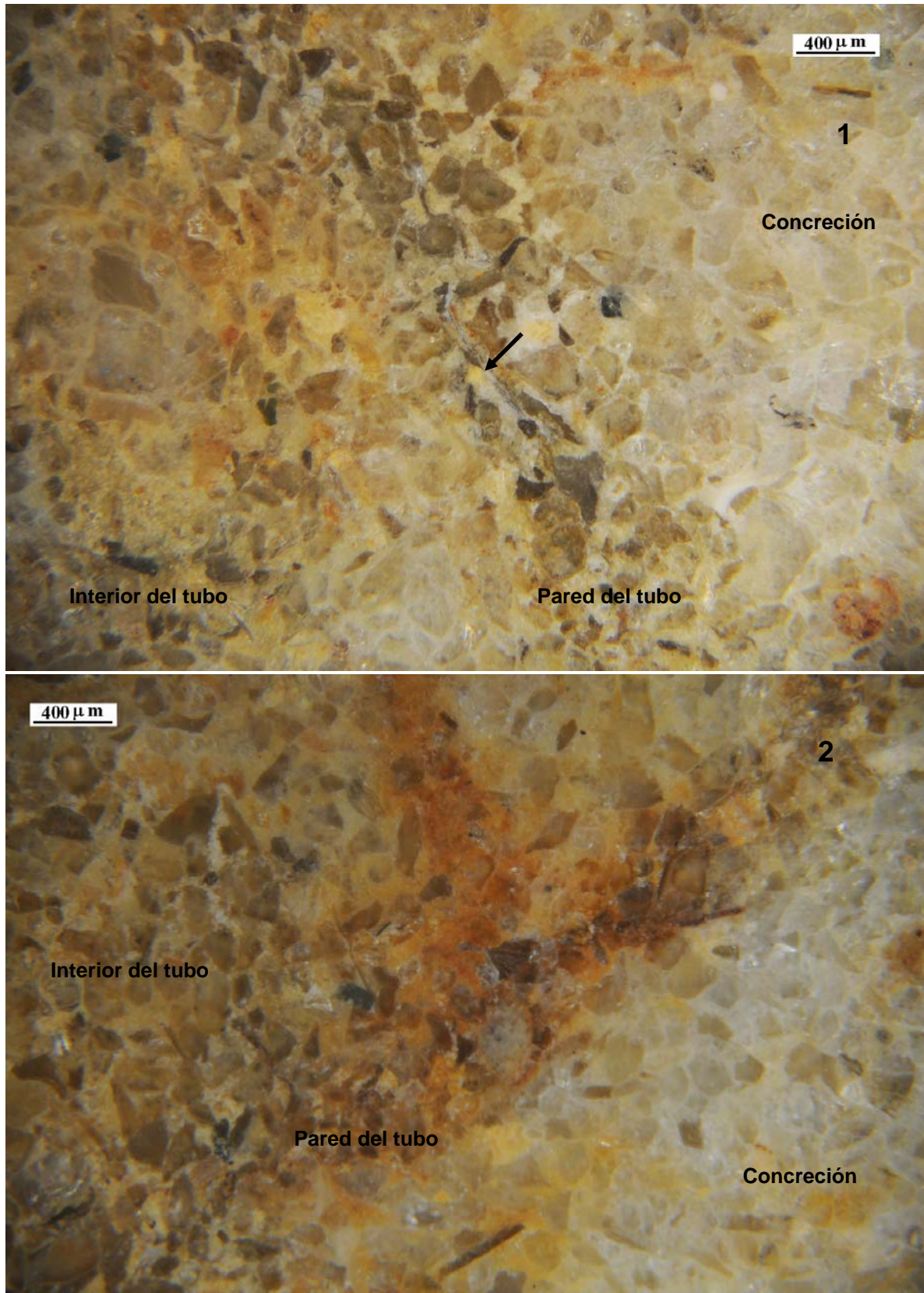
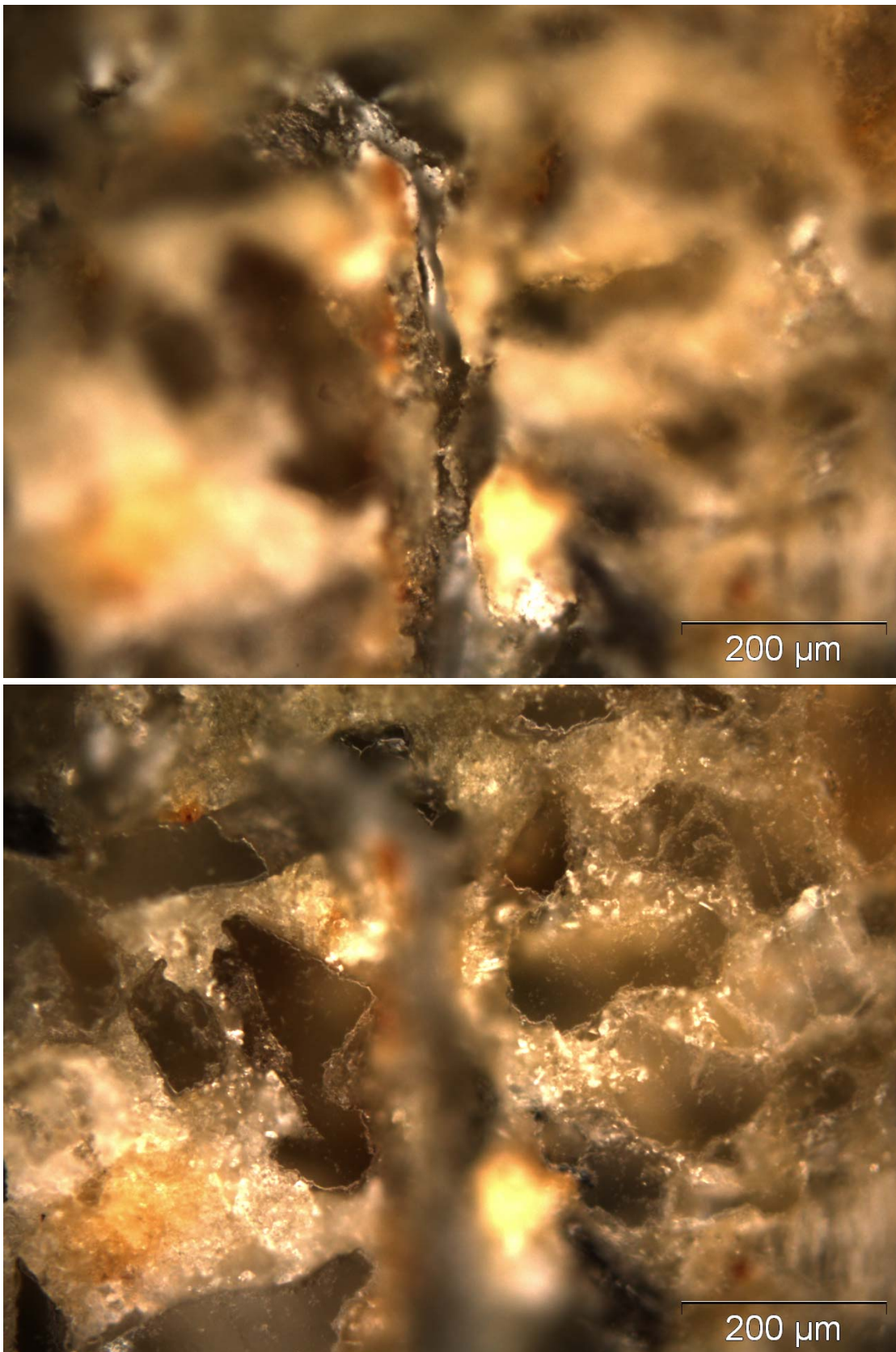


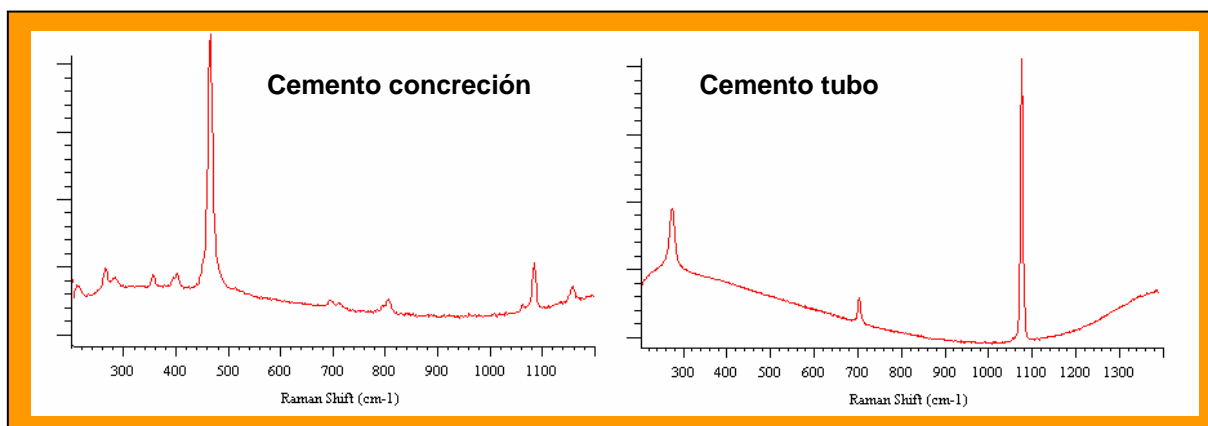
Figura 3. Micrografías de detalle de los tubos del Paramoudra 4a.

Con mayor magnificación puede apreciarse la línea blanca (una especie de fisura o película de 20-30  $\mu\text{m}$  de espesor) rodeada de cristales verdes (Figura 4). Las dos imágenes de la Figura 4 son de la misma área. La imagen superior enfocada en la línea y la inferior en los cristales verdes contiguos. A mayor aumento se observó que los cristales verdes son agregados de partículas menores. Las zonas blancas brillantes constituyen el cemento.



**Figura 4.** Macrografías de detalle de la pared del tubo.

En el análisis mediante espectroscopía Raman que se muestra en la Figura 5 se observan diferencias de composición entre la concreción del Paramoudra y las paredes del tubo. El análisis está centrado en los cementos.



**Figura 5.** Espectros obtenidos mediante Raman: a la izquierda la concreción y a la derecha tubo.

Se observa que el cemento de la concreción está formado por óxido de silicio en forma cuarzo (sílice autigénico) mientras que el tubo está formado principalmente por carbonato cálcico en forma de calcita. En el tubo, la señal de la calcita es tan fuerte que no se aprecia la señal de los compuestos minoritarios.

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

La potente señal difractada por los granos mayores de cuarzo y también por el cemento de calcita de las paredes de los tubos, no permite discriminar los componentes minoritarios en la muestra analizada.

La concreción silíceas que conforma los Paramoudras y sus tubos está formada básicamente por granos de cuarzo y pequeñas cantidades de otros minerales detríticos, cementados por sílice autigénica, conteniendo eventualmente y en menores proporciones siderita, calcita, aragonito y óxidos de hierro (GALAN et al, 2009). Las paredes de los tubos, de débil espesor, no constituyen al parecer un cuerpo homogéneo perfectamente diferenciado sino que contienen agregados granulares más finos, con probable alto contenido de glauconita, óxidos de hierro y calcita. El cemento de las paredes de los tubos es básicamente de calcita, pero las coloraciones verdes y marrones pueden ser debidas a la difusión de diferentes sustancias.

Desde un punto de vista icnológico, es poco probable que los tubos originales de los poliquetos marinos fueran de calcita, siendo posible con mayor probabilidad que estuvieran fabricados con materiales orgánicos (tal vez una especie de pergamino, mucus, sustancias quitinosas segregadas por los organismos tubícolas) en torno a las cuales se agregaron partículas menores, con cierto grado de consistencia, para poder soportar la movilidad de las arenas y las condiciones hidrodinámicas de un ambiente de alta energía, como el que se puede esperar en turbiditas abisales.

En las fracciones arenosas de sedimentos oceánicos profundos, entre los componentes de origen terrígeno el cuarzo es el mineral más importante, frecuentemente va acompañado de granos de feldespato, mica y algunas ínfimas cantidades de fragmentos de otras rocas y de metales pesados; su composición dependerá del tipo de rocas de las cuales derivaron. Los componentes biogénicos suelen corresponder a restos esqueléticos de organismos marinos. En ellos, la glauconita suele ser el componente autigénico mejor representado en la fracción arena y acostumbra tener un color verde oscuro.

A pesar de su carácter siliciclástico, los sedimentos arenosos llegan tener un contenido de carbonatos importante, que puede alcanzar el 20%, y cuyo origen es fundamentalmente biogénico. Los moluscos aportan la mayor parte, pero su contenido disminuye en las fracciones más finas, donde son reemplazados por cuarzo. Los foraminíferos generalmente conservan bien sus conchas de calcita, que con frecuencia aparecen rellenas de glauconita. Otros fragmentos biológicos resistentes incluyen equinoideos, briózoos, ostrácodos y espículas de esponjas. Su variedad influye en la heterogeneidad geoquímica y mineralógica de los sedimentos (BURNS, 1974; MORSE & MACKENZIE, 1990). En muchos casos los restos de estos organismos son rotos en pequeños fragmentos. Su acumulación en el sedimento dependerá, entre otros factores, de las condiciones hidrodinámicas durante los procesos de transporte y depósito.

Los granos compuestos de carbonatos, especialmente fragmentos de conchas, están constituidos por capas de aragonito y de calcita, con predominio de las primeras, que son transformadas fácilmente en calcita (KEMPE, 1981; LEEDER, 1982). Normalmente la calcita es el mineral predominante en la fracción carbonatada, derivando en su mayor parte de moluscos y de foraminíferos. Los fragmentos carbonáticos se acumulan con mayor frecuencia en arenas de grano grueso a medio, y su cantidad disminuye y resulta reemplazada por sílice autigénico en las fracciones más finas.

Los foraminíferos planctónicos alcanzan su mayor concentración en zonas oceánicas profundas y tienden a acumularse en arenas de grano medio. Pueden aparecer como fragmentos bien conservados o con cierto grado de recristalización. Las conchas de foraminíferos son de calcita, pero con frecuencia aparecen rellenas de glauconita. Una buena parte de ésta es formada tras la muerte de los organismos, una vez enterrados en el sedimento. Los procesos prediagenéticos tardíos pueden transformarlos, fragmentando las conchas e incorporando su contenido glauconítico al sedimento. Buena parte de la glauconita tiene así un origen autigénico, restringido casi exclusivamente al medio marino. El soporte ideal para su génesis es la materia orgánica en descomposición (PETZAL, 1967; ODIN & MATTER, 1981). Una parte de la glauconita presente en arenas abisales puede proceder del relleno de conchas de foraminíferos, pero también proviene de la descomposición de materia orgánica de muy diversos organismos, tal como poliquetos, crustáceos, o heces (=pellets) y residuos producidos por otros seres vivos.

Generalmente los granos de glauconita forman pequeños agregados de color verde oscuro. La forma de los granos acostumbra ser de varios tipos: moldes internos de conchas de foraminíferos, restos orgánicos diversos, o agregados menores derivados del retrabajado de las formas previas (ODIN & LAMBOY, 1988). Las agregaciones verdes observadas en las micrografías de los tubos de Paramoudras en este trabajo, en torno a la línea blanca, recuerda a los fragmentos de moldes de foraminíferos, con gránulos verdes menores en su interior.

Los Paramoudras son cuerpos crecionales formados por precipitación química. Estos cuerpos se originan por disolución y reprecipitación de sustancias que se encuentran finamente divididas o dispersas en el sedimento. Los cuerpos crecionales pueden ser formados poco después de su deposición o bien más tardíamente bajo mayor soterramiento. Entre los principales productos crecionales han sido señalados: nódulos de glauconita, nódulos y costras carbonáticas (caliche o calcretes), nódulos de pedernal y costras silíceas (silcretes), nódulos fosfáticos, nódulos ferruginosos (de óxidos hasta sulfuros de hierro). En nuestro caso los Paramoudras pueden catalogarse como concreciones silíceas, formados tempranamente a débil profundidad de enterramiento (BRETON, 2006; BROMLEY et al., 1975). Pero su origen a partir de tubos de poliquetos, con un contenido orgánico indeterminado (del que poco o nada sabemos), involucra sin duda procesos y resultados complejos, en su química y mineralogía. El resultado observable en las muestras analizadas sugiere una incompleta epigénesis de la calcita en sílice, preservándose en las trazas de los tubos cementos principalmente formados por calcita. No obstante, el débil espesor de las paredes de los tubos hace de los Paramoudras concreciones esencialmente silíceas, con un amplio predominio en su composición de granos de cuarzo cementados por sílice autigénico. Esta composición se aparta y difiere considerablemente de los Paramoudras previamente descritos de otras áreas geográficas del globo.

Nuestra principal conclusión es que los Paramoudras de Jaizkibel resultan de gran importancia científica, por sus singulares características, y por ello reviste gran interés proseguir las investigaciones sobre el Pseudokarst de Jaizkibel, sus cavidades, concreciones y geoformas.

## AGRADECIMIENTOS

A Michel Molia, Marian Nieto, Aize García, Carlos Oyarzabal, Luis Viera, Franco Urbani, por su inestimable ayuda en los trabajos de campo, procesamiento de muestras, enfoque analítico, recomendaciones, o sugerencias. De modo especial al Centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, por su desinteresada ayuda para procesar las muestras por espectrometría Raman y microfotografías.

## BIBLIOGRAFIA

- BRETON, G. 2006. Paramoudras et autres concrétions autour d'un terrier. *Bull. Inf. Géol. Bass. Parris*, 43 (3): 18-43.
- BROMLEY, R.G.; SCHULZ, M. & N. B. PEAKE. 1975. Paramoudras: giant flints, long burrows and the early diagenesis of chalks. *Mus. Min. et Geol. Univ. Copenhagen, Comm. Paleontol.*, 224: 1-31 + 5 plates.
- GALAN, C. & M. MOLIA. 2008. ¿Geología o Paleontología? Las concreciones esféricas con perforaciones tubulares: Nuevos ichnotaxa de Paramoudras (Pseudokarst en arenisca del flysch Eoceno, Jaizkibel, Gipuzkoa). *Pag. web aranzadi-sciences.org*, Archivo PDF, 43 pp.
- GALAN, C.; M. MOLIA; M. NIETO & J. RIVAS. 2008. Nuevos datos sobre Paramoudras y concreciones relacionadas en Jaizkibel e Igeldo (Pseudokarst en arenisca del flysch Eoceno, Gipuzkoa). *Pag web aranzadi-sciences.org*, Archivo PDF, 44 pp.
- GALAN, C. 2009. Biología de organismos en relación a Paramoudras en arenisca de edad Eoceno: interpretación ecológica e implicaciones taxonómicas. *Pag. web aranzadi-sciences.org*, Archivo PDF, 38 pp.
- GALAN; C. VERA & M. MOLIA. 2009. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. *Pag. web aranzadi-sciences.org*, Archivo PDF, 11 pp.
- KEMPE, D. R. C. 1981. Deep ocean sediments. In: Cocks, L. R. M. *The Evolving Earth*. British Museum (Natural History), Cambridge Univ. Press, III (7): 103-120.
- LEEDER, M. R. 1982. *Sedimentology, process and products*. Ed. George Allen & Unwin, 344 pp.
- MORSE, J. W. & F. MACKENZIE. 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Ed. Elsevier, 179-239.
- ODIN, G. S. & M. LAMBOY. 1988. Glaucony from the margin off northwestern Spain. In: G. S. Odin Ed.: *Green Marine clays*. Elsevier, 249-294.
- ODIN, G. S. & A. MATTER. 1981. De glauconarium origine. *Sedimentology*, 28: 611-641.
- PETZALL, W. 1967. Sedimentación marina. In: *Ecología Marina*. MARGALEF et al. (Editores), Fundación La Salle Cienc. Nat., Caracas, 35-66.