

**DATOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE ENVOLTURAS (GANGAS DE SEPARACIÓN) Y TUBOS DE
PARAMOUDRAS EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL.**

Data by Raman spectroscopy of envelopes (separation gangues) and tubes of Paramoudras in sandstone of the Jaizkibel Formation.



Carlos GALAN; Carolina VERA MARTIN & Michel MOLIA

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

E-mail: cegalham@yahoo.es

(Febrero 2010)

DATOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE ENVOLTURAS (GANGAS DE SEPARACIÓN) Y TUBOS DE PARAMOURDRAS EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL.

Data by Raman spectroscopy of envelopes (separation gangues) and tubes of Paramoudras in sandstone of the Jaizkibel Formation.

Carlos GALAN¹, Carolina VERA MARTIN^{1,2} & Michel MOLIA^{1,3}

¹ Sociedad de Ciencias Aranzadi. Laboratorio de Bioespeleología. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es

² Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-20009 San Sebastián - Spain.

E-mail: carolina.vera@inasmet.es

³ 4 Ch. du Grand Basque. 64100 Bayonne - France. E-mail: michel.molia@free.fr

Febrero 2010.

RESUMEN

Se describe la composición química y mineralógica de envolturas y tubos de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno) en base a espectroscopia Raman. Las estructuras tubulares atraviesan gangas de naturaleza arcillo-arenosa que delimitan los Paramoudras, e incluso prosiguen en el sustrato de arenisca adyacente, variando su composición. En los cementos de las envolturas y tubos han sido identificados cuarzo, calcita, aragonito, anhidrita, aluminita, anatasa (dióxido de titanio), magnetita (óxido de hierro II-III), silicatos de magnesio, y compuestos del azufre en forma de sulfatos y sulfuros. Se comenta la ocurrencia de los distintos minerales, sus características e ichnología.

Palabras clave: Paramoudras, pseudokarst, arenisca, concreciones, geología, espectroscopia, ichnología.

ABSTRACT

Chemical and mineralogical composition of Paramoudras envelopes and tubes in sandstone from Jaizkibel Formation (Eocene age) are described on the basis of Raman spectroscopy. The tubular structures go across gangues of sandy-clayish nature which delimit the Paramoudras concretions and even continue on the sandstone adjacent substratum, with changes in their composition. Quartz, calcite, aragonite, anhydrite, aluminite, anatase (titanium dioxide), magnetite (iron II-III oxide), magnesium silicates, and sulphur compounds in the shape of sulphates and sulphides have been identified in the envelopes and tubes. We comment the minerals occurrence, their characteristics and ichnology.

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

INTRODUCCION

Los Paramoudras constituyen concreciones silíceas organizadas en torno a tubos de animales marinos. En la arenisca de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno inferior a medio) se encuentran ejemplos muy bien preservados de notables dimensiones, formas y diseños. En trabajos previos (GALAN & MOLIA, 2008; GALAN et al, 2008, 2009; GALAN & VERA MARTIN, 2009; GALAN & OYARZABAL, 2009) describimos lo esencial de la composición química y mineralógica de sus tres componentes principales: el cordón central, los tubos (ichnofósiles) y las concreciones silíceas envolventes.

Estas concreciones están claramente delimitadas del sustrato de arenisca adyacente, y en ocasiones separadas del mismo por una ganga (de cierto espesor) de materiales detríticos arcillo-arenosos más blandos, con alto contenido en minerales de hierro. Los tubos de los Paramoudras atraviesan estas gangas o envolturas de separación, cuando existen, y pueden también penetrar en el sustrato, cambiando su composición.

A través de la excavación con cincel en dichas gangas hemos seguido el desarrollo de las trazas de los tubos en estos materiales, fuera ya de las concreciones que constituyen los Paramoudras en sí. En este trabajo nos centramos en analizar las características de estas trazas de tubos, cordones y gangas, y los minerales que las constituyen. Ya que entendemos que tales datos pueden arrojar más luz sobre los procesos y equilibrios geoquímicos involucrados en la diagénesis del conjunto.

Al igual que en trabajo anterior (GALAN et al, 2009) nos centramos en analizar la trama cementante minoritaria, de grano fino, la cual aglutina la matriz mayoritaria de granos de cuarzo y elementos detríticos.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras fueron analizadas por espectroscopia Raman en el Centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, en San Sebastián (País Vasco). Un amplio comentario comprensivo sobre la técnica Raman puede consultarse en: GALAN et al, 2009. El trabajo incluye datos sobre las gangas, tubos y cordones en ellas, y su prolongación en el sustrato de arenisca adyacente, así como sobre algunos Paramoudras inusuales (esféricos, estrellados).

RESULTADOS

Los Paramoudras de Jaizkibel comprenden concreciones silíceas con una gran variedad de formas: esféricas, cilíndricas, serpentiformes, a menudo con terminaciones subsféricas en forma de senos, ánforas, y figuras complejas articuladas o conjugadas con forma de gusanitos, tortugas, focas, etc. Algunas veces los Paramoudras individuales están incluidos en concreciones mayores, que informalmente denominamos masas anastomosadas o magmas (por su aspecto plástico), con extravagantes diseños (GALAN & MOLIA, 2008).

Generalmente, debido al film de meteorización superficial y películas de cianobacterias, las concreciones y el sustrato de arenisca adyacente poseen una monótona coloración gris superficial. Pero un examen atento revela que en la generalidad de los casos existe un surco de eliminación o banda de delimitación entre los Paramoudras individuales y el sustrato, constituida por materiales detríticos más blandos o más fácilmente erosionables. Estas bandas, en torno a los Paramoudras, pueden tener desde unos pocos milímetros a varios decímetros de espesor. Algunas veces rodean por completo a los Paramoudras, en otros casos existen pedículos o puentes de roca entre la concreción y el sustrato adyacente. Hemos comprobado mediante excavación y cortes experimentales que las trazas de los tubos de Paramoudras se prolongan a través de estas gangas, pudiendo atravesarlas por completo e incluso penetrar en el sustrato inferior o adyacente (GALAN et al, 2008).

Las gangas en sí tienen una variable composición arcillo-arenosa (con cuarzo, micas y minerales de la arcilla), a menudo con estructuras concéntricas ricas en óxidos de hierro y aluminio, donde son frecuentes anillos de Liesegang. Sus coloraciones son típicamente amarillentas, rojizas y ocreas. A veces hay láminas duras intercaladas con alto contenido en hierro. Las gangas, de variable dureza y compactación, son siempre comparativamente mucho más blandas y menos resistentes que los Paramoudras en sí y el sustrato adyacente. Los tubos de los Paramoudras, en varios de los casos examinados, atraviesan estas gangas, pero la coloración verdosa característica de sus trazas (debida a la presencia de glauconita) cambia y habitualmente los tubos incluidos en las gangas tienen una coloración gris claro hasta blanco grisáceo. Algunos tubos al penetrar en el sustrato forman una agregación pulverulenta blancuzca. Diversos ejemplos son presentados en la Figura 1.



Figura 1. Diversos ejemplos de Paramoudras en los que se aprecia el surco de eliminación o banda de delimitación entre las concreciones y la roca caja (fila superior). Estos surcos son producto de la erosión de los materiales blandos de las gangas envolventes. En la fila central se aprecian restos de tales gangas, de mayor plasticidad y menor resistencia a la erosión. A veces incluyen intercalaciones de láminas resistentes (fila inferior, izquierda), anillos o bandas de Liesegang, con tonos amarillentos, ocreos y rojizos, debidos al alto contenido de óxidos de hierro y aluminio (fila inferior).

MUESTRA JK-02

En varios sectores de Jaizkibel se encuentra sobre el sustrato adyacente a Paramoudras, orificios aislados en forma de embudo, semejantes a los de Paramoudras en forma de seno (Figura 2: 2A). Excavamos dos ellos para ver si se prolongaban en cordones (2B). Resultaron prácticamente idénticos y poseían un cordón de color oscuro. En sección, el tubo periférico es más oscuro que su centro y poseen una granulometría similar a la del sustrato. Penetran verticalmente 3-5 cm, cambian de dirección (con recorrido irregular, 2C-D), y pasan a estar rellenos de una sustancia blanca pulverulenta de granulometría más fina (2E). Su trayecto total alcanza 8 cm y uno de ellos terminaba en un bolsillo de 1 cm³ relleno de sustancia blanca.

La muestra JK-02 corresponde a una muestra de la sustancia pulverulenta blanca en la parte terminal de una traza de tubo y cordón de este tipo, aislado en el sustrato al lado de Paramoudras. Espectros Raman de la muestra en Figura 2.

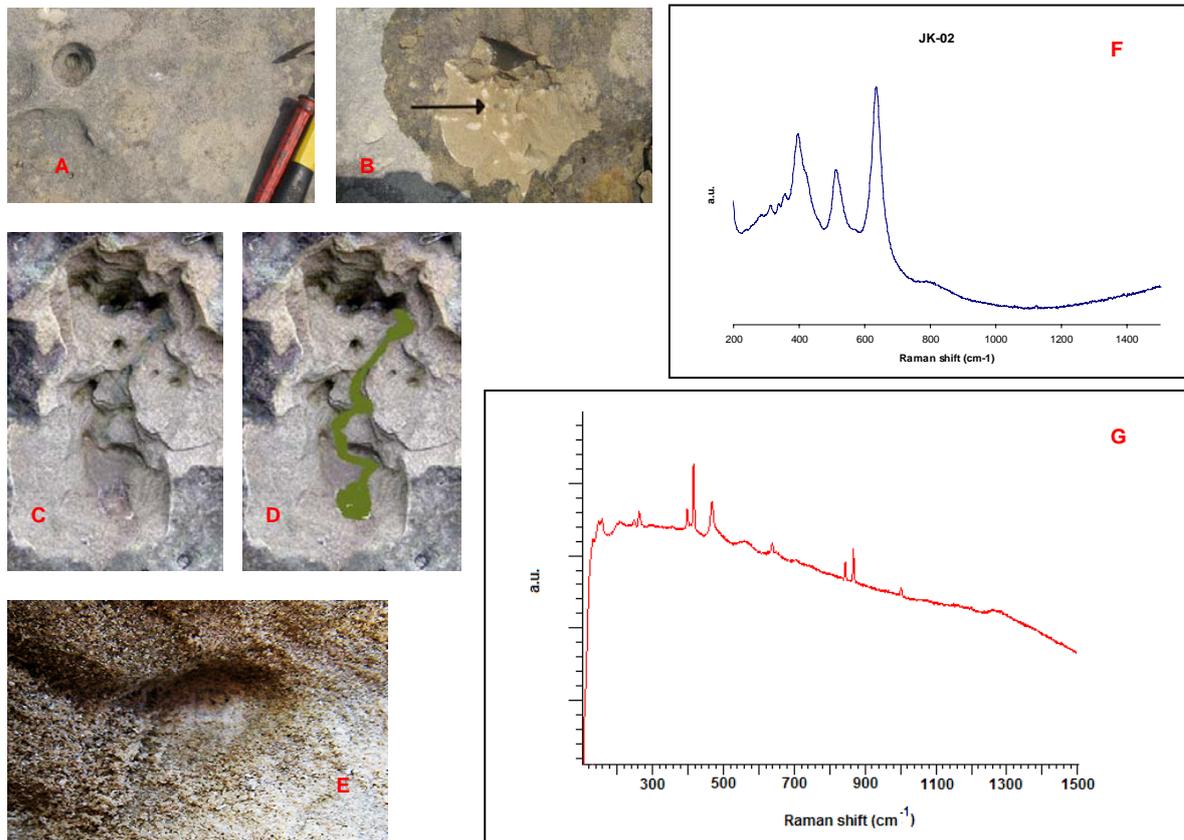


Figura 2. Espectros Raman de la Muestra JK-02 y detalles de la excavación del cordón. A = Vista inicial. B = Inicio de la excavación y traza de tubo. C-D = Excavación avanzada y trayecto (coloreado en verde). E = Sustancia blanca en su parte terminal. F y G = Espectros Raman.

El material blanco pulverulento corresponde a anatasa (dióxido de titanio), con picos característicos en 639, 515, 396 y 145 cm⁻¹, como se observa en el **espectro F**. La anatasa es un polimorfo con otros dos minerales: el rutilo y la brookita. Todos ellos tienen la misma composición química, TiO₂, pero diferentes estructuras.

A altas temperaturas la anatasa revierte a la estructura del rutilo. El rutilo es el más común y mejor conocido de estos tres minerales, mientras que la anatasa es el más raro. La anatasa comparte casi las mismas propiedades que el rutilo, como brillo, dureza y densidad, pero posee diferencias estructurales y en hábito cristalino. Ambos tienen simetría tetragonal, pero en el rutilo la estructura está basada en octaedros de óxido de titanio que comparten dos bordes de los octaedros para formar cadenas, mientras que la anatasa comparte 4 bordes. Los cristales de anatasa forman dipirámides tetragonales de 8 caras con puntas elongadas, por lo que a veces ha sido llamada "octahedrita". Entre los minerales frecuentemente asociados con la anatasa se encuentran brookita, rutilo, cuarzo, feldspatos, apatito, hematita, micas y calcita. El espectro Raman de la muestra indica que la anatasa está asociada a cuarzo.

La anatasa en la naturaleza es por lo general un mineral secundario, derivado de otros minerales portadores de titanio y es relativamente común como mineral detrítico. Preliminarmente interpretamos que su presencia es debida a cambios en la composición de elementos químicos disponibles, inducidos por los gradientes químicos en los materiales adyacentes a los Paramoudras durante su diagénesis temprana. No obstante, la presencia de anhidrita en las muestras JK-4 y JK-07, deja abierta la posibilidad de ocurrencia de fenómenos hidrotermales con deposición de anhidrita asociada a depósitos metalíferos, aspecto que será discutido en el apartado de discusión y conclusiones.

Fue realizado un segundo espectro Raman en material más pigmentado alrededor de la sustancia blanca, que se muestra en G.

En el **espectro G** se observan los picos característicos de SiO_2 en forma de cuarzo ($460, 200 \text{ cm}^{-1}$). El doblete a 840 y 860 cm^{-1} se debe a silicatos de magnesio (Mg_2SiO_4). Se detecta también óxido de hierro en forma de magnetita ($300, 650 \text{ cm}^{-1}$) y carbonato cálcico en forma de aragonito ($130, 1060 \text{ cm}^{-1}$). No se puede determinar la proporción en la que se encuentran estos compuestos, en base a la intensidad de los picos, debido al efecto de fluorescencia que produce una desviación de la línea base. El efecto de fluorescencia suele atribuirse a sustancias de origen arcilloso.

MUESTRAS JK-03 y JK-04

La **muestra JK-03** corresponde a la envoltura o ganga arcillo-arenosa en torno a un Paramoudra. Vista al microscopio óptico a 500 aumentos se aprecia que la muestra es heterogénea; se observan dos materiales predominantes, de colores negro (espectro I) y pardo (espectro II), respectivamente. Estos son analizados mediante espectroscopía Raman por separado, como se muestra en la Figura 3 (espectros JK-03).

La **muestra JK-04** es una sección del tubo y cordón al atravesar otra ganga, entre superficie y un Paramoudra totalmente incluido en la misma y puesto al descubierto al excavar, tras encontrar la traza (gris) de un tubo arcilloso en ella; se presentan espectros Raman de: el cordón central (JK-04-Cordón), tubo (JK-04-Tubo), y ganga envolvente (JK-04-Ganga). Resultados, fotografías y detalles en Figura 3 (espectros JK-04).

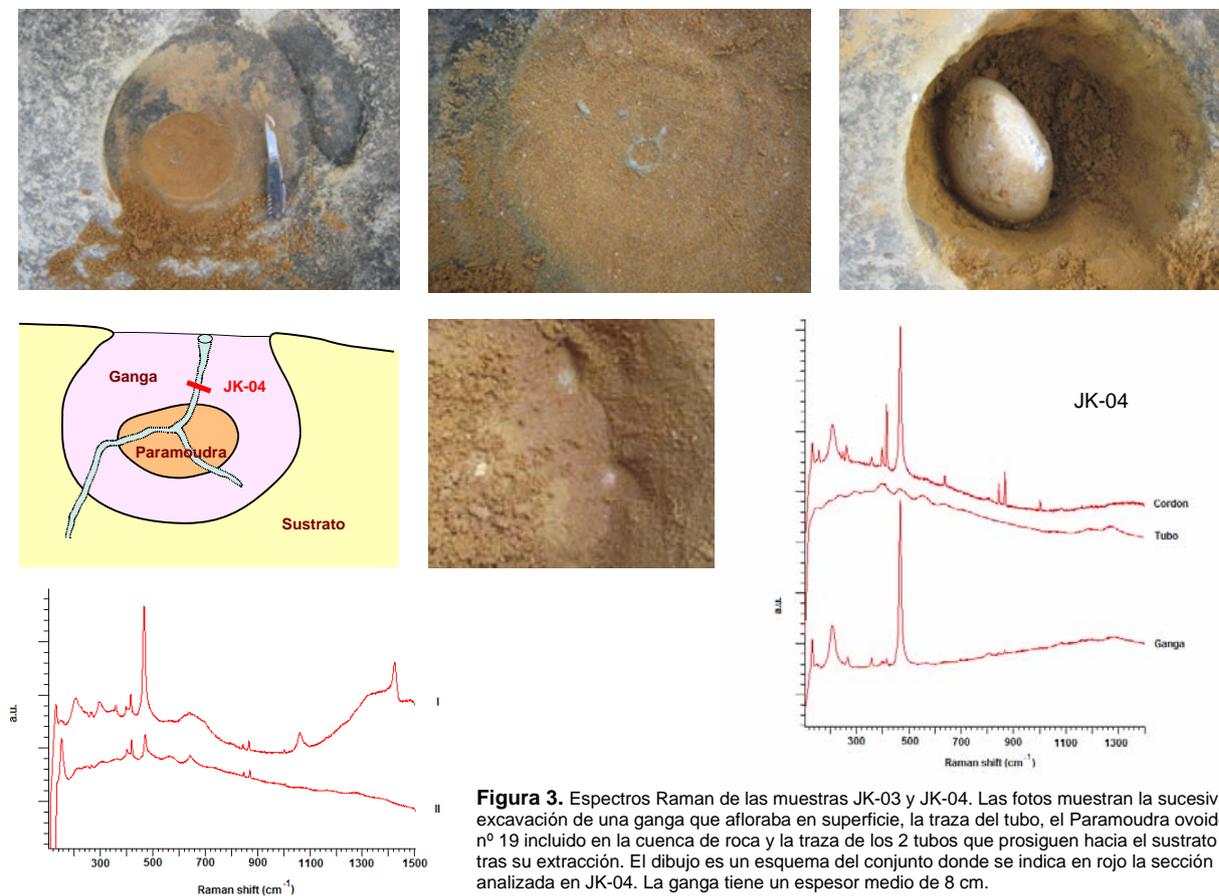


Figura 3. Espectros Raman de las muestras JK-03 y JK-04. Las fotos muestran la sucesiva excavación de una ganga que afloraba en superficie, la traza del tubo, el Paramoudra ovoide nº 19 incluido en la cuenca de roca y la traza de los 2 tubos que prosiguen hacia el sustrato tras su extracción. El dibujo es un esquema del conjunto donde se indica en rojo la sección analizada en JK-04. La ganga tiene un espesor medio de 8 cm.

En ambos espectros de la **muestra JK-03** se observan los picos característicos de SiO_2 en forma de cuarzo ($460, 200 \text{ cm}^{-1}$) siendo en el espectro II de menor intensidad. Se detecta la presencia de carbonato cálcico en forma de aragonito ($130, 1060 \text{ cm}^{-1}$) en las zonas negras (sólo en el espectro I). El doblete a 840 y 860 cm^{-1} se debe a silicato de magnesio Mg_2SiO_4 . El pico a 1420 cm^{-1} en el espectro I se encuentra en la zona de los compuestos del azufre como sulfatos o sulfuros. El doblete a $400, 410 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a óxidos de aluminio; por lo que el aluminio podría estar en forma de aluminita $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$.

En todas las zonas analizadas de la **muestra JK-04** se observan los picos característicos del óxido de silicio en forma de cuarzo ($460, 200 \text{ cm}^{-1}$), siendo en la zona del tubo de muy baja intensidad. En la ganga y cordón se detecta aragonito ($130, 1060 \text{ cm}^{-1}$). El doblete a $400, 410 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a óxidos de aluminio, probablemente en forma de aluminita $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$; en el

cordón estos picos se presentan con mayor intensidad por lo que la cantidad de derivados de aluminio es mayor; en el tubo no se observan estos compuestos. Los picos a 1000 y 630 cm^{-1} , presentes sólo en el espectro del cordón, corresponden a anhidrita (sulfato de calcio).

Preliminarmente interpretamos que las gangas contienen materiales areno-arcillosos, donde ha sido posible detectar la presencia de cuarzo, diversos silicatos y óxidos, entre ellos silicato de magnesio y óxidos de aluminio, y compuestos del azufre en forma de sulfatos y sulfuros, aragonito y aluminita. Es probable que también incluya diversos minerales de hierro, en forma de óxidos y sulfuros. En la traza del tubo sólo se aprecia algo de cuarzo y óxidos de aluminio, mientras que el cordón difiere de la ganga principalmente por contener anhidrita y mayor contenido de óxidos de aluminio.

Un breve comentario es hecho a continuación sobre algunas de las características más relevantes de los minerales hallados en las muestras JK-03, JK-04 y la anterior JK-02, entre ellos: magnetita, aluminita, y anhidrita.

La **magnetita** es un óxido de hierro II-III, habitualmente denominado óxido ferroso-férrico, de fórmula química general Fe_3O_4 . Es un mineral ferromagnético, miembro del grupo del espinel. Su fórmula puede también ser escrita como $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, en la cual una parte es wüstita (FeO) y otra parte hematita (Fe_2O_3). Esto hace referencia a diferentes estados de oxidación del hierro en su estructura. Los diferentes iones metálicos (Fe^{+2} y Fe^{+3}) ocupan sitios específicos en la estructura del cristal; este arreglo causa una transferencia de electrones entre los diferentes hierros, creando un vector eléctrico que genera un campo magnético asociado. La magnetita es un imán natural y su magnetismo es un carácter distintivo. Su color es negro a grisáceo, con brillo metálico, y su hábito cristalino es típicamente octaédrico, desde gránulos finos a masivo. Entre sus minerales asociados se encuentra talco, clorita, piritita y hematita.

Casi todas las rocas ígneas y metamórficas presentan pequeños granos de magnetita, y también ocurren en muchas rocas sedimentarias. En las rocas ígneas se presentan granos ricos en magnetita e ilmenita (que contiene titanio), precipitados juntos desde el magma. La magnetita también se origina a partir de peridotitas por serpentinización. A veces la magnetita, y otros minerales pesados, son hallados en diversas cantidades en arenas litorales cuarzosas. La magnetita llega a las arenas por erosión y transporte, y es concentrada en las arenas por la acción de las olas y las corrientes marinas. Cristales de magnetita han sido hallados en los cerebros de muy diversos animales (termitas, abejas, peces y algunas aves, como las palomas) y se piensa que pueden estar involucrados en biomagnetismo y recepción magnética (habilidad para sentir la polaridad o la inclinación del campo magnético terrestre), y estar así envueltas en fenómenos de orientación y navegación (CHANG & KIRSCHVINK, 1989). Adicionalmente, al conservar la impronta del campo magnético dominante en las rocas, resulta particularmente útil para estudios de paleomagnetismo.

La **aluminita** es un sulfato de aluminio hidratado de fórmula química: $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4\cdot 7(\text{H}_2\text{O})$. Es un mineral monoclinico de color blanco opaco a blanco grisáceo, fractura terrosa y brillo mate. Casi nunca exhibe su forma cristalina, sino que suele formar masas arcillosas. Es muy blando (dureza 1 en la escala de Mohs). Se forma como producto de oxidación de la piritita y de la marcasita, junto con varios silicatos aluminicos y arcillas.

La **anhidrita** es un mineral compuesto de sulfato de calcio, en estado anhidro (CaSO_4). Está formada por un 41.2% de CaO y un 58.8% de SO_3 . Es muy común en los depósitos de sal, pero es muy raro encontrarla bien cristalizada. Cuando se expone a la acción del agua, la anhidrita la absorbe y se transforma en yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), esto es, sulfato de calcio hidratado. En la naturaleza, la anhidrita se presenta en forma compacta, en agregados granulares, y con menor frecuencia en forma de cristales aciculares. La anhidrita tiene por lo común un origen sedimentario evaporítico y se encuentra con frecuencia en depósitos de sal. El mineral se deposita a partir de soluciones hidrotermales de sulfato de calcio, con un exceso de sodio o de clorato de potasio. La anhidrita también se puede formar a partir del yeso, por pérdida de las moléculas de agua de este último. En los yacimientos de sal la anhidrita suele ocupar las zonas profundas, ya que en la superficie el agua la transforma en yeso. A veces, la anhidrita se puede encontrar en filones metálicos, asociada con calcita, halita, piritita y sulfitos como galena, calcopiritita y molibdenita.

Entre los resultados hasta ahora obtenidos de las muestras JK-02, JK-03, y JK-04, fue ofrecido previamente un comentario sobre la presencia de anatasa como constituyente principal de la terminación de un cordón en JK-02. La magnetita hallada también en JK-02 parece más bien un componente detrítico minoritario entre los materiales periféricos. La aluminita, presente en las muestras JK-03 y JK-04, ocurre en las gangas pero también en el cordón de JK-04, donde la intensidad de los picos de su espectro sugiere que la cantidad de derivados de aluminio es mayor en el cordón que atraviesa la ganga. La presencia de anhidrita en JK-04, se repetirá (ver más adelante) en JK-07, en cordones de Paramoudras estrellados que penetran verticalmente en el sustrato. Aunque por lo común la anhidrita tiene un origen evaporítico (asociada a depósitos salinos), las ocurrencias de Jaizkibel sugieren una formación por pérdida de moléculas de agua a partir de disoluciones acuosas de sulfato de calcio en las aguas porales. La asociación de anhidrita a depósitos metálicos sugiere más bien que en este caso la presencia de anhidrita y anatasa puede deberse a la ocurrencia de actividad geotérmica con emisiones hidrotermales y de sulfuro de hidrógeno bajo el relleno de turbiditas Eocenas. Esta hipótesis estaría en consonancia con la diversidad mineralógica que estamos hallando en las muestras de Paramoudras y será discutida con mayor extensión en el apartado final de este trabajo.

MUESTRAS JK-06 y JK-07

Corresponden a secciones de cordones de Paramoudras al penetrar en la roca-caja del sustrato inferior.

La **muestra JK-06** corresponde a un Paramoudra esférico ligeramente oblongo (Paramoudra nº 7 en: GALAN et al, 2008); posee en superficie una depresión, ciega, mientras que al corte se aprecia la salida de un cordón (no verde sino marrón); posee además una inclusión nacarada, que resultó estar compuesta de aragonito, correspondiente a un molusco fosilizado (ver: GALAN et al, 2009, muestra JK-05). La ganga envolvente era de arena-arcillosa, muy compacta, y rodeaba por completo al Paramoudra. La muestra JK-06 corresponde a la traza del cordón al alcanzar el sustrato inferior.

La **muestra JK-07** corresponde a la traza de un Paramoudra estrellado o, con más precisión, a la traza del cordón al penetrar en el sustrato. Estos Paramoudras se presentan sobre la superficie plana de la laja costera, con forma de surcos con diseños estrellados y una parte central con un haz de perforaciones verticales. Los surcos radiales son rectilíneos, de hasta 50 cm de longitud. A un nivel estratigráfico ligeramente inferior, los surcos radiales más grandes consisten en Paramoudras cilíndricos horizontales de unos 5-8 cm de diámetro, cuya envoltura externa está parcialmente erosionada y fragmentada. Es decir, las formas estrelladas son los restos erosionados de delgados cilindros horizontales, con raíces verticales que se hunden en el sustrato. La muestra JK-07 corresponde a una de estas raíces verticales. Ver detalles y los respectivos espectros Raman en la Figura 4.

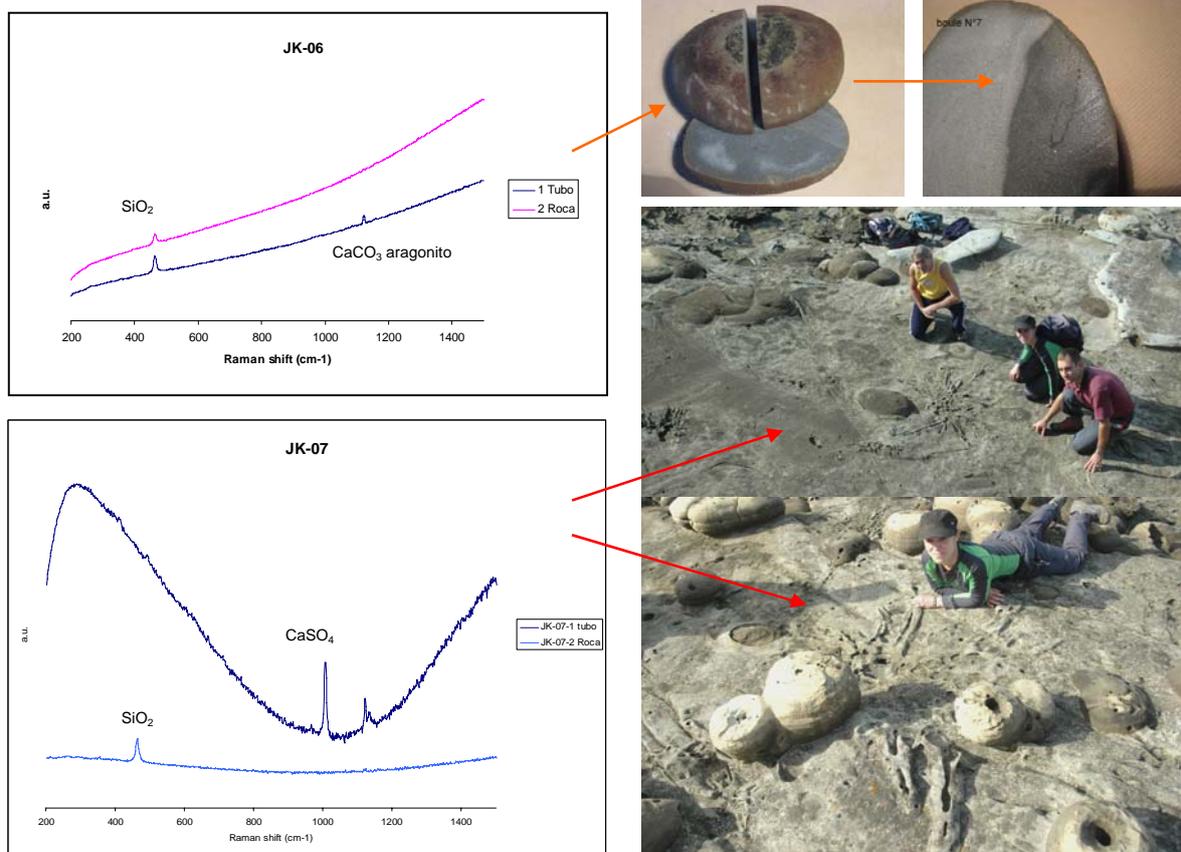


Figura 4. Muestra JK-06 (arriba): espectro Raman de cordón del Paramoudra nº 7 (2 fotos a su derecha) al penetrar en la roca-caja. Muestra JK-07 (debajo): espectro Raman de cordón de un Paramoudra estrellado al penetrar en la roca-caja. En las imágenes de la derecha (centro e inferior) se aprecia que los surcos con diseño estrellado corresponden a fragmentos de Paramoudras cilíndricos de escaso diámetro. Los orificios se encuentran en la parte central del diseño estrellado.

La muestra JK-06 posee abundante SiO₂, y una pequeña cantidad de carbonato cálcico en forma de aragonito (CaCO₃) en el tubo, la cual falta en el sustrato de roca adyacente. En la muestra JK-07 la roca (sustrato) es de composición similar (cemento silíceo), pero el tubo posee un alto contenido de sulfato de calcio en forma de anhidrita (CaSO₄; pico a 1005 cm⁻¹) y una cantidad menor de aragonito (pico a 1.120 cm⁻¹).

Conclusión preliminar: Se puede interpretar que la composición química de los tubos y cordones cambia fuera de los Paramoudras, al penetrar en la roca-caja, con alto contenido de anhidrita (en un caso) y aragonito en sus cementos. La no-detección de CaCO₃ en el sustrato adyacente a los Paramoudras estrellados (muestra JK-07) o totalmente incluidos en una ganga (muestra JK-06) sugiere que el sustrato más próximo a estos Paramoudras está también re-cementado por sílice secundaria, hecho éste en concordancia con la presencia en el sector a este nivel de concreciones silíceas en forma de grandes masas irregulares (que informalmente denominamos "magmas", por su aspecto plástico), las cuales a menudo envuelven Paramoudras individuales menores.

MUESTRA JK-09

Corresponde a un Paramoudra esférico, de 20 cm de diámetro, sin trazas de cordón en su interior, y desprendido del sustrato por avance de la erosión. Al respecto, aunque entre los Paramoudras esféricos de Jaizkibel predominan aquellos que poseen orificios con espícula (en superficie) y cordón (en su interior), hay ejemplos que muestran no uno sino varios orificios y, a su vez, hay otros aparentemente sin traza de ellos. El caso de la muestra JK-09 corresponde a este último tipo, por lo que juzgamos de interés analizar su cementación. Los resultados son expuestos en la Figura 5.

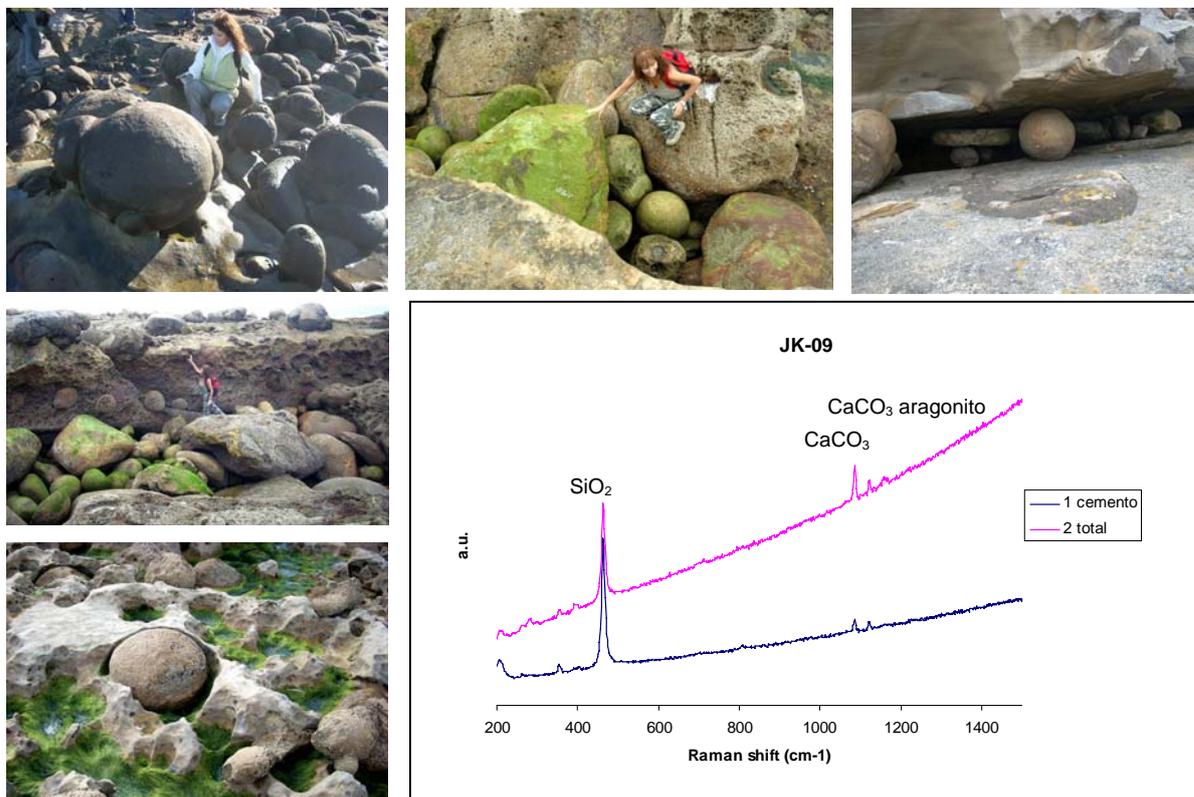


Figura 5. Los Paramoudras esféricos frecuentemente están fuertemente unidos al sustrato (columna izquierda). Pero en ocasiones el avance de la erosión deja ejemplares sueltos, como los ilustrados en la fila superior (centro y derecha). La muestra JK-09 corresponde a un Paramoudra de este tipo. Sin orificios en superficie ni trazas aparentes (en el corte efectuado) de tubos o cordones en su interior. Debajo, derecha, el espectro Raman de la muestra. En 1 (azul oscuro) centrado en la fracción más fina del cemento. En 2 (morado), el análisis cubre el total del cemento. Ambos espectros son similares, pero con aparente mayor cantidad relativa de óxido de silicio en la fracción más fina.

Resultados:

El cemento de la muestra posee un alto contenido en SiO₂ y una menor cantidad de CaCO₃. El pico identificado como CaCO₃ a 1124 cm⁻¹ indica carbonato cálcico bajo la forma de aragonito. El CaCO₃ simple (pico a 1092 cm⁻¹) es de calcita. El SiO₂ (pico a 465 cm⁻¹) es sílice autigénico.

Conclusión preliminar e interpretación:

El espectro Raman de la muestra es muy parecido al de la muestra JK-01 correspondiente a una espícula (datos en trabajo previo: GALAN et al, 2009) de un Paramoudra en forma de seno. La muestra JK-09 está compuesta de granos de cuarzo fuertemente cementados por sílice secundaria y una cantidad menor de carbonato de calcio, con una pequeña proporción de este último bajo la forma de aragonito.

Preliminarmente interpretamos que este tipo de Paramoudras es una concreción de similar composición y cementación que los Paramoudras con estructuras tubulares internas, como lo sugiere su morfología y aspecto externo. Aparentemente, el que no se conserven trazas de un tubo con glauconita en el corte, puede deberse a un menor contenido en materia orgánica, o a que el corte no secciona un tramo claro de la traza del tubo, como lo sugiere el que en otros casos sólo hallamos en el corte una traza fragmentaria, pero no continua.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los Paramoudras son concreciones silíceas formadas en torno a las trazas de tubos de débil diámetro de organismos marinos. Generalmente ocurren en sedimentos carbonáticos (creta o margas calcáreas), y eventualmente pueden encontrarse en ambientes calci-siliciclásticos, aunque en este último caso las concreciones suelen ser fosfatadas o sideríticas. Para los principales autores que han trabajado sobre la diagénesis y geoquímica de Paramoudras (BROMLEY et al, 1975; TOYTON & PARSONS, 1990; JUIGNET & BRETON, 1997; BRETON, 2006; CLAYTON, 1986; ZILJSTRA, 1995) la silicificación de la concreción ocurre en una fase temprana y el papel preponderante es debido a la disolución de calcita y precipitación de sílice en la frontera entre una zona oxidada superficial del sedimento y la zona profunda anóxica, rica en sulfuros. La secuencia de minerales autógenos que pueden formarse en torno a los tubos comprenden, desde el eje hacia el exterior: óxido de manganeso, glauconita, pirita, calcita, y después minerales de la sílice, en una secuencia de reacciones a lo largo del gradiente redox.

Los Paramoudras de la Formación Jaizkibel se formaron en arenas de grano grueso en una secuencia de turbiditas emplazada en zona abisal. La arenisca en estas zonas se dispone en estratos gruesos (de hasta 8 m de potencia), lo que sugiere que estos tramos ocuparon probablemente el canal central o en algún importante canal distribuidor de abanicos de deyección submarinos. En estos sectores, se desarrolla un Pseudokarst, con numerosos sistemas de pequeñas cuevas, grutas y abrigos, los cuales albergan notables geoformas (alveolos en panal de abejas, boxworks, formas cordadas, cannonballs y otras concreciones).

En los Paramoudras y sus cordones centrales la estructura es similar y los cementos son predominantemente silíceos (sílice autógeno), pero contienen también pequeñas cantidades de carbonato cálcico en forma de calcita y en menor proporción de aragonito. Los tubos, poco conspicuos en las secciones, son de coloración verde a marrón oscuro verdoso, debido a la presencia de glauconita o feldspatos de tipo fonolita (GALAN et al, 2009), y también pueden destacar por presentar zonas más pigmentadas, rojizas, debidas a la presencia de óxidos de hierro (GALAN & VERA MARTIN, 2009).

En las gangas envolventes son predominantes los materiales detríticos arcillo-arenosos con abundantes óxidos de hierro y de aluminio (GALAN et al, 2008). Las trazas de tubos que atraviesan las gangas y penetran en el sustrato presentan una composición distinta y una coloración generalmente gris (hasta blancuzca). En ellas hemos identificado la presencia de: sílice secundaria, calcita, aragonito, anhidrita, aluminita, anatasa (dióxido de titanio), magnetita (óxido de hierro II-III), silicatos de magnesio -entre otros-, sulfuros y sulfatos. En las gangas probablemente haya una mayor variedad de compuestos de hierro, en forma de óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos (siderita), así como minerales de la arcilla.

Desde un punto de vista diagenético lo importante en realidad es que los elementos minerales no llegan solos a la cuenca sedimentaria, sino generalmente acompañados de materia orgánica, de origen esencialmente planctónico en dominio pelágico. Esta materia orgánica, y la procedente de la descomposición de los organismos del bentos, resulta enterrada en el curso del proceso sedimentario. Bajo la interfase agua-sedimento se suceden una zona aerobia, una zona de sulfato-reducción, y después una zona de metanogénesis. El espesor de estas zonas depende de un conjunto de factores: emplazamiento, producción de materia orgánica, velocidad de sedimentación, profundidad, condiciones hidrodinámicas, etc.

Partiendo de la superficie del sedimento, las reacciones teóricas de descomposición de la materia orgánica son sucesivamente las siguientes: respiración aerobia, reducción de nitratos, reducción de manganeso, reducción de hierro férrico a ferroso, reducción de sulfatos, y metanogénesis, estando cada una de ellas mediada por una flora bacteriana específica. A lo largo del gradiente redox existente en torno a los tubos se organizan equilibrios químicos en los cuales el encadenamiento de reacciones dependerá de las concentraciones en CaCO_3 , en S^{2-} , en hierro y en sílice. El carbonato de calcio puede precipitar a nivel de la zona de sulfato-reducción si el agua intersticial es rica en carbonatos, sulfuros, y pobre en hierro reactivo. También puede precipitar a nivel de la zona de metanogénesis si aumenta la alcalinidad, pudiendo generarse varios tipos de concreciones carbonatadas. Si hay mucho Fe en relación a Ca, puede precipitar carbonato de hierro en forma de concreciones sideríticas. Si las concentraciones en Fe^{2+} son débiles, la sulfato-reducción producirá más H_2S o bien S^{2-} , que difundirá hacia arriba, encontrándose en el límite de la zona oxidada con bacterias sulfuro-oxidantes que oxidarán los sulfuros a sulfatos. Tales reacciones son así concentradas en torno a la frontera oxígeno-anóxica, donde la actividad bacterial puede rebajar sustancialmente el pH, entrañando la disolución de los carbonatos. En la zona de metanogénesis, los iones hidrosilícicos H_3SiO_4^- precipitan en una forma poco soluble de sílice; es a este nivel que se produce la epigénesis de la calcita en sílice. En torno a los tubos de organismos los gradientes son comparables, ya que los tubos son vías de tránsito, donde puede circular tanto agua rica en oxígeno hacia la zona anóxica del sedimento, como agua rica en sulfuro que remonta hacia la superficie atravesando las zonas ricas en oxígeno. Bien sea en posición más alta o más baja, en torno a los tubos se crea un gradiente redox donde ocurren sucesivamente: la disolución y luego precipitación de la calcita; y después, la disolución de la calcita y precipitación de la sílice (si un exceso de sílice está disponible), lo que resulta fácil que ocurra en nuestro caso por ser el cuarzo el componente mayoritario; lo que está en el origen de la formación de los Paramoudras en torno a los tubos. Muchos detalles están controlados por equilibrios químicos locales. La diagénesis del concrecionamiento es precoz, anterior a la compactación del sedimento. Y en el caso que nos ocupa ha ocurrido en arenas de grano grueso, en turbiditas abisales, en la cuenca Eocena del País Vasco, una activa zona de rifting a la cual siguieron fases comprensivas durante la orogénesis Pirenaica.

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 (silcretos), nódulos fosfáticos, nódulos ferruginosos (de óxidos hasta sulfuros de hierro). En nuestro caso los Paramoudras pueden catalogarse como nódulos o concreciones silíceas, formados tempranamente a débil profundidad de enterramiento. La presencia de gangas envolventes en torno a las concreciones sugiere un aumento de la concentración de sílice en las aguas porales (que precipita en las concreciones), la cual puede desprover de unos elementos a su entorno inconsolidado o bien producir el desplazamiento y migración de otros hacia la periferia antes de que se produzca su cristalización. Una vez formadas las concreciones silíceas de los Paramoudras probablemente adquieren gran estabilidad y experimentan poco cambio posterior. Pero debe tenerse en cuenta que en las envolturas detríticas las fases menos estables pueden estar sujetas a nuevos cambios durante la diagénesis de conjunto. Las fases minerales que son estables o metaestables a escasa profundidad en el sedimento, se vuelven inestables con mayor soterramiento. Consecuentemente, el aumento de la temperatura incrementa la solubilidad de muchos minerales, y favorece la formación de minerales más densos y menos hidratados.

En la diagénesis tardía las aguas porales en la arenisca pueden cambiar su composición como resultado de reacciones químicas con minerales de las arcillas u otros componentes detríticos minoritarios, así como por interacción entre la materia orgánica y las propias fases minerales. Estos cambios se producen en los poros y las nuevas reacciones no sólo se pueden producir in situ, sino que pueden afectar a sedimentos contiguos que son invadidos por esas aguas cuando son expelidas por fenómenos de compactación. Con el aumento del soterramiento se suelen producir progresivos cambios en las características de las aguas porales.

Durante el proceso de cementación del conjunto de la arenisca se produce una precipitación masiva de sustancias autógenas en los poros de las rocas. En la arenisca es uno de los más importantes procesos de litificación y de reducción de la porosidad primaria. En las areniscas y conglomerados, los cementos más comunes son los carbonáticos y los silíceos. También pueden actuar como cementos sustancias tales como sulfatos (yeso, anhidrita, baritina) y óxidos de hierro (hematita, goethita). En la arenisca de Jaizkibel el material cementante de conjunto es carbonático. La trama de granos de cuarzo incluye pequeñas cantidades de feldespatos y micas, y el conjunto es cementado por carbonato de calcio.

Lo importante a señalar es que la diagénesis de conjunto implica procesos que ocurren en fases tempranas, como el concrecionamiento silíceo de los Paramoudras, y otros que ocurren en fases tardías, como la cementación carbonática del sustrato de arenisca durante el soterramiento a mayores profundidades (con aumento de la presión, temperatura, compactación del sedimento, cambios de pH y Eh); cambios adicionales pueden incluso tener lugar posteriormente, durante la fase de ascenso tectónico y progresivo retorno de las masas sedimentarias a las condiciones superficiales.

Los materiales de los tubos que atraviesan las gangas pueden así cambiar su composición. Algunos rasgos de las gangas mismas, como la presencia de bandeados y anillos de Liesegang, o de costras de óxidos de hierro y aluminio, pueden producirse en las fases finales de diagénesis o incluso por procesos de disolución intergranular actual.

La erosión marina es muy potente en las zonas donde afloran los Paramoudras y de hecho gran parte de estos sectores son batidos con fuerza por las olas y quedan sumergidos durante las pleamares. La resistencia de las rocas a la erosión y meteorización de superficie, al dejar unas formas en relieve positivo y remover otras, es un indicador de que unas rocas y concreciones están más fuertemente cementadas y poseen componentes comparativamente más duros y resistente que las contiguas. En el nivel donde se encuentran Paramoudras, hay lugares con grandes masas irregulares, las cuales parecen estar cementadas con cierta proporción de sílice secundaria; lo mismo puede ocurrir en el sustrato inmediato adyacente a Paramoudras, como lo prueba el análisis de las muestras JK-06 y JK-07. Mientras que las gangas, más disgregables, parecen estar sometidas a proceso activos de meteorización química y alteración superficiales. Un ejemplo de ello puede ser la remoción completa de gangas envolventes que deja Paramoudras prácticamente sueltos en el interior de concavidades semiesféricas (Ver ejemplos en Figura 1).

Entre los resultados curiosos o inesperados de los estudios de las muestras abordadas en este trabajo, destaca la presencia de anatasa (muestras JK-02) y anhidrita (muestras JK-04 y JK-07), en tubos procedentes de Paramoudras que penetran en el sustrato. Aunque la anhidrita tiene por lo común un origen sedimentario evaporítico (frecuentemente asociada a depósitos de sal), este no es el caso en Jaizkibel, donde debe formarse por pérdida de las moléculas de agua de disoluciones acuosas de sulfato de calcio en los poros. A veces la anhidrita se encuentra asociada a depósitos metálicos, junto con calcita, pirita, y sulfitos como galena, calcopirita y molibdenita. En tales casos la presencia de anhidrita y anatasa puede deberse a la ocurrencia de actividad hidrotermal. Al respecto, la cuenca Eocena del País Vasco fue una activa zona de rifting (durante la apertura del Golfo de Vizcaya), la cual fue seguida por fases compresivas durante la orogénesis pirenaica. Actualmente la zona de estudio está situada en una zona geológicamente compleja, entre la cordillera de subducción del margen noribérico y la cadena de colisión de los Pirineos. Por lo que la ocurrencia de fases de actividad geotérmica, con emisiones hidrotermales y de sulfuro de hidrógeno, no es descartable.

En varios casos de formación de nódulos y depósitos metalíferos en el suelo oceánico, una de las hipótesis genéticas propuestas postula la derivación de elementos químicos desde actividad hidrotermal y por alteración de basaltos de la corteza oceánica y su acreción en superficie o cerca de ella por actividad bacterial. Actualmente es ampliamente aceptado que células de convección hidrotermal operan a través de la corteza de la Tierra y cuando tales células chocan sobre basaltos de reciente erupción, como en los flancos de las dorsales oceánicas y zonas de rifting, se produce mucha alteración y lixiviación de los basaltos a considerable profundidad. Tal actividad ocurre particularmente en áreas con alto flujo de calor, usualmente en los flancos de dorsales en expansión, pero también en zonas activas fuera de las dorsales (CRONAN, 1976; KEMPE, 1981).

La presencia de Paramoudras y gran cantidad de cannonballs o bolas de cañón (= concreciones esféricas de cemento carbonático, no asociadas a ichnofósiles) en los bancos más potentes de arenisca de la Formación Jaizkibel, hacen plausible la

hipótesis de la ocurrencia de convección hidrotermal bajo el relleno de turbiditas Eocenas, lo que podría dar lugar a emisiones hidrotermales y chimeneas submarinas con emisiones de sulfuro de hidrógeno. En torno a ellas, como ocurre en torno a los hot vents, puede exacerbarse la proliferación de raros organismos (y bacterias) capaces de utilizar directa o indirectamente las emisiones de sulfuros. La curiosa diversidad morfológica de los tubos de Paramoudras (extraordinariamente largos en proporción a su débil diámetro, y con numerosas ramificaciones y gemaciones), sugiere la proliferación de raros organismos abisales, constructores de tubos con materiales orgánicos, probablemente poliquetos de taxa hoy desconocidos e incluyendo tal vez pogonóforos (GALAN, 2009).

Aparte de las consideraciones generales que implica la ocurrencia de Paramoudras, las muestras de gangas y tubos analizados en este trabajo aportan información complementaria, e ilustran sobre la complejidad de los procesos involucrados en su diagénesis y las singulares características de los Paramoudras de Jaizkibel.

Como principales conclusiones expresamos las siguientes:

1. Las estructuras tubulares de los Paramoudras pueden prolongarse más allá de las concreciones, atravesando gangas de naturaleza arcillo-arenosa, o incluso penetrando en el sustrato de arenisca adyacente, variando su composición.

2. En los cementos de las envolturas y tubos han sido identificados: cuarzo, calcita, aragonito, anhidrita, aluminita, anatasa (dióxido de titanio), magnetita (óxido de hierro II-III), silicato de magnesio, sulfuros y sulfatos.

3. La presencia de anhidrita y anatasa sugiere y deja abierta la posibilidad de ocurrencia de actividad hidrotermal, emisiones de sulfuro de hidrógeno, formación de minerales menos hidratados y depósitos metálicos, todo ello asociado a la posición de la región en una zona geológicamente compleja en el límite entre las placas continentales Ibérica y Europea.

En consecuencia, los Paramoudras de Jaizkibel revisten un gran interés científico, por su singularidad, considerable diversidad morfológica y mineralógica de sus concreciones, tubos y envolturas, en una litología que -recordemos- resulta inusual para su formación. Los Paramoudras de Jaizkibel difieren considerablemente de los pocos ejemplos conocidos de Paramoudras, descritos éstos de localidades del norte de Europa. Todo ello hace que presente un gran interés de conjunto la exploración del Pseudokarst de Jaizkibel y la realización de estudios detallados sobre sus cavidades, concreciones y geoformas.

AGRADECIMIENTOS

A Marian Nieto, Iñigo Herraiz, Aize García, Carlos Oyarzabal, Luis Viera, y Franco Urbani, por su inestimable ayuda en los trabajos de campo, recolección 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 invalorable ayuda para el procesamiento de las muestras por espectroscopia Raman.

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 diagénesis of chalks. Mus. Min. et Geol. Univ. Copenhagen, Comm. Paleontol., 224: 1-31 + 5 plates.
- CHANG, S. & J. KIRSCHVINK. 1989. Magnetofossils, the Magnetization of Sediments, and the Evolution of Magnetite Biomineralization. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 17: 169-195.
- CLAYTON, C.J. 1986. The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous chalks. In: Sieveking, G. & M: Hart (Ed.). The scientific study of Flint and Chert. Cambridge Univ. Press., pp: 43-54.
- CRONAN, D. S. 1976. Manganese nodules and other ferro-manganese oxide deposits. In: Riley, J. P. & Chester, R. (Eds.) Chemical oceanography, vol. 5, London, Academic Press. Pp: 217-263.
- 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 Igueldo (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. & C. OYARZABAL. 2009. Análisis por microscopio electrónico de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía (EDX) de una muestra de Paramoudra (Formación Jaizkibel, País Vasco). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 10 pp.
- GALAN, C. & C. VERA MARTIN. 2009. Análisis por espectroscopia Raman de una sección continua de Paramoudra (muestra 4a) en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- GALAN, C. ; C. VERA MARTIN & M. MOLIA. 2009. Análisis por espectroscopia Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- JUIGNET, P. & G. BRETON. 1997. Brèches de silex, diagenèse et déformation dans les craies de Haute-Normandie (France). Ann. Soc. Géol. Nord, 5, 2e sér., pp: 227-240.
- 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.
- TOYTON, R. & D. W. PARSONS. 1990. The compaction history of a composite flint and his host sediment. Proc. Geol. Ass., 101 (4): 315-333.
- ZILJSTRA, H. 1995. The Sedimentology of chalk. Lectures notes in Earth Sciences, 54, Springer Verlag, Berlin, New York, 194 p.