

Catodoluminiscencia de carbonatos lacustres pérmicos de los Pirineos Occidentales: un modelo de cementación temprana en paleoacuíferos meteóricos asociados a lagos.

BLAS LORENZO VALERO GARCES (*) y JOSEP GISBERT AGUILAR

Departamento de Geología, Universidad de Zaragoza, 50009 - Zaragoza, España

(*) Dirección actual: LIMNOLOGICAL RESEARCH CENTER, 220 Pillsbury Hall,
University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455-0219 USA.

RESUMEN

La elevada porosidad secundaria de las litofacies lacustres carbonatadas pérmicas en las cuencas de Aragón - Béarn y País Vasco (Pirineos Occidentales) se rellenó con cementos carbonatados tempranos. Los zonados de catodoluminiscencia en los cementos calcíticos muestran secuencias del tipo no luminiscente - brillante - mate que interpretamos como resultado del tránsito de condiciones más oxidantes en las zonas vadosas o freáticas superficiales, a ambientes progresivamente más reductoras en los niveles freáticos más profundos de los acuíferos meteóricos. Los rasgos vadosos y las fases no luminiscentes predominan en las facies con mejor desarrollo de las texturas edáficas y de exposición subaérea. La cronología muy temprana de la cementación y las diferencias entre las secuencias de cementación encontradas en las asociaciones de facies lacustres, palustres, dolomíticas y de llanura aluvial subrayan la dependencia de los acuíferos con respecto a los subambientes sedimentarios y el nivel del lago. Este modelo de interacción lago-acuífero que proponemos para el Pérmico tiene aplicación general a la cementación temprana en lagos someros carbonatados.

Nuestros resultados concuerdan con los numerosos estudios previos que adjudican el control fundamental de la catodoluminiscencia en calcitas y dolomitas a los contenidos en Fe y Mn. No es posible, sin embargo, establecer una relación cuantitativa entre estas variables y el tipo de luminiscencia. Hemos detectado una tendencia al incremento en la luminiscencia de calcitas y dolomitas conforme aumenta el contenido en Mg, pero esta hipótesis ha de ser probada con ulteriores y más detallados estudios.

Palabras Clave: Catodoluminiscencia. Diagénesis. Lacustre. Pirineos. Pérmico.

ABSTRACT

Cathodoluminescence of Permian lacustrine carbonates from the Western Pyrenees: a model for early cementation in meteoric aquifers associated with lakes.

We present here a case-study of early diagenetic cementation in Permian lacustrine lithofacies (Aragón - Béarn and Basque Country Basins, western Pyrenees). Cathodoluminescence zoning in calcite cements shows a general non-luminescent - bright luminescent - dull luminescent sequence which we interpret as a result of the transition from the vadose and oxic phreatic environments to the progressively reducing phreatic ground waters. Vadose features and non-luminescent cements predominate in the more pedogenically altered and/or subaerially exposed facies. The very early timing of the whole sequence and the differences in cementation among lacustrine, palustrine and alluvial plain facies emphasize the dependence of the aquifers on sedimentary sub environments and lake level changes. The Permian model here described is applicable to early cementation in meteoric aquifers related to shallow, carbonate lakes.

Our data agree with the well-known control of Fe and Mn contents on the cathodoluminescence of calcites and dolomites and the uncertainties of a quantitative relationship between chemical composition and luminescence. The proposed sensitizer role for Mg needs further testing.

Key words: Cathodoluminescence. Diagenesis. Lacustrine. Pyrenees. Permian.

I.- INTRODUCCION.

En este artículo abordamos el estudio de los cementos carbonatados en las litofacies lacustres de dos cuencas continentales pérmicas situadas en el Pirineo Occidental: la de Aragón - Béarn y la del País Vasco. Estos sistemas lacustres pérmicos se han interpretado como lagos de pequeñas dimensiones, someros, con escaso gradiente topográfico y sometidos a frecuentes oscilaciones del nivel de las aguas (Valero Garcés y Gisbert Aguilar, 1992; Valero Garcés, 1993b). La porosidad secundaria en estas litofacies es elevada a consecuencia de los intensos y frecuentes procesos de exposición subaérea y pedogénesis y la naturaleza carbonatada de los sedimentos. Aunque la secuencia general de cementación es similar en todos los episodios lacustres aquí estudiados, cada asociación de facies presenta características específicas. Esta estrecha relación entre subambientes sedimentarios y diagenéticos tempranos nos indica que

el balance hídrico en los lagos pérmicos estaba fuertemente controlado por las variaciones en el nivel freático. Dado que la CL se ha aplicado esencialmente a cementaciones en formaciones marinas (Meyers, 1991) nuestro trabajo en los sistemas lacustres permite profundizar en las peculiaridades de la cementación en acuíferos meteóricos durante las primeras etapas de la diagenesis, aspectos éstos poco considerados en la literatura.

Exploramos también las relaciones entre composición química y catodoluminiscencia (CL) en calcitas y dolomitas y recopilamos los problemas de la aplicación de estas técnicas en la reconstrucción de paleoacuíferos y el establecimiento de una "estratigrafía de cementos" en formaciones continentales. Finalmente, proponemos una historia de cementación diagenética para las litofacies pérmicas y discutimos su aplicabilidad como modelo en acuíferos meteóricos relacionados con sistemas lacustres carbonatados someros.

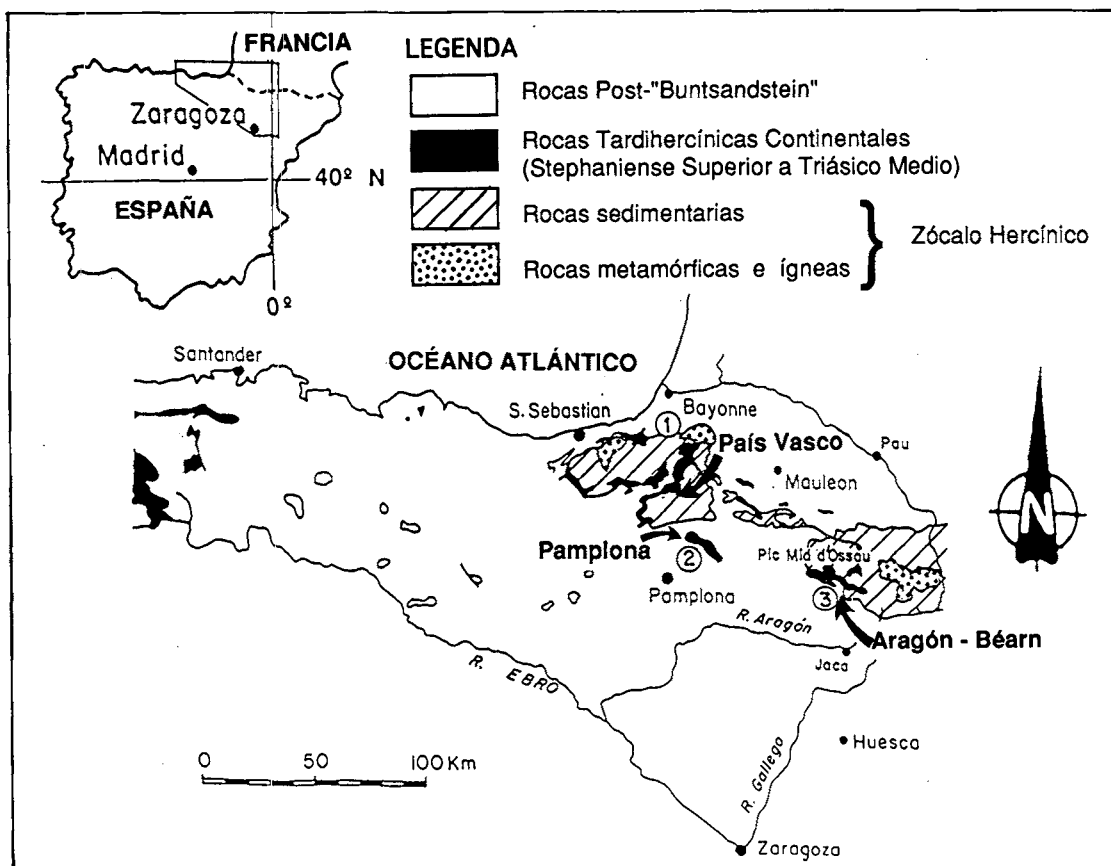


Figura 1.- Localización geográfica y geológica de las cuencas tardihercínicas del Pirineo Occidental: 1.- Cuenca del País Vasco; 2.- Cuenca de Pamplona; 3.- Cuenca de Aragón - Béarn (según Gisbert, 1984).

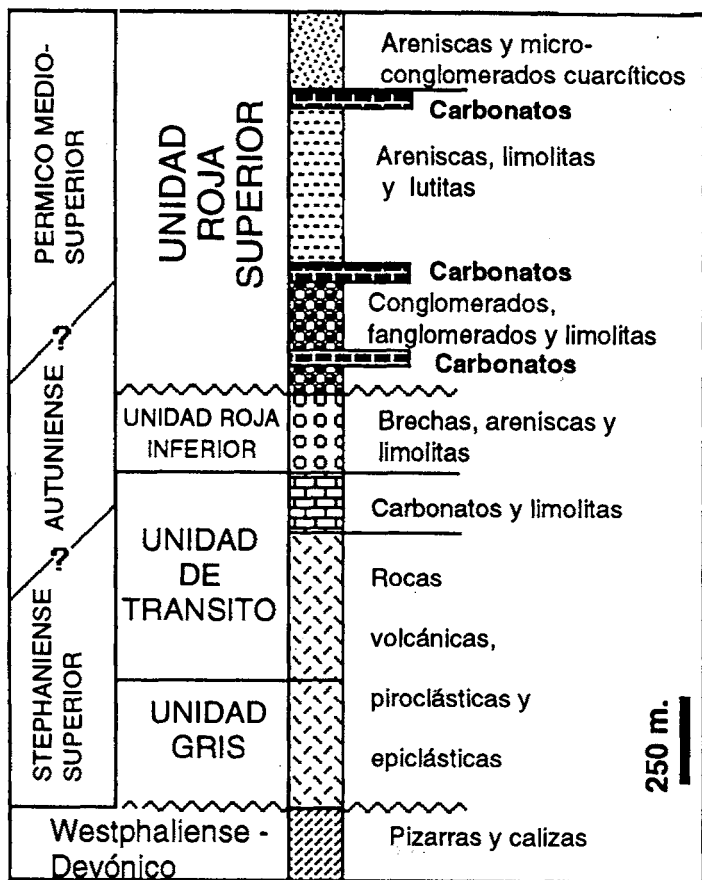
Figure 1.- Geographical and geological location of the Late Hercynian western Pyrenean Basins. 1.- País Vasco Basin ; 2.- Pamplona Basin ; 3.- Aragón - Béarn Basin (after Gisbert, 1984).

II.- SITUACION GEOLOGICA

Rocas volcánicas y sedimentarias de edades comprendidas desde el Stephaniense Medio al Triásico Medio se localizan en ambos márgenes de la zona Axial pirenaica (Lucas, 1985 y 1989; Gisbert, 1984). Estos afloramientos aislados corresponden a cuencas individuales, generadas en un régimen transtensional posterior al máximo compresivo de la orogenia Hercínica (Gisbert, 1981; Lucas, 1985; Bixel y Lucas, 1983). Los afloramientos más occidentales pertenecen a las cuencas de Aragón - Béarn y el País Vasco (Fig. 1). La estratigrafía del ciclo continental Tardihercínico en la cuenca de Aragón-Béarn ha sido revisada recientemente por Asso et al. (1991) y Valero Garcés (1992b) aplicando las unidades descritas por Gisbert (1981) en la Cuenca del Cadí (Pirineos Orientales) y se resume en la Fig. 2. Las formaciones carbonatadas cuyos cementos tratamos en este artículo se intercalan entre las rocas detríticas aluviales de la

Unidad Roja Superior (URS). La cronoestratigrafía de la URS no está acotada, dada la ausencia de fósiles, aunque a escala regional se considera Pérmico Medio - Superior (Gisbert, 1984; Lucas, 1985; Lucas, 1989). La presencia de estas rocas carbonatadas es conocida desde finales del siglo pasado, pero sólo a mediados de este siglo fueron estudiadas con más detalle (Dalloni, 1957; Mirouse, 1966; Lucas, 1985). Más recientemente, se han interpretan como rocas lacustres depositadas en pequeños lagos someros efímeros de escaso gradiente topográfico y con un amplio rango de salinidades (Valero Garcés, 1992b; Valero Garcés 1993a; Valero Garcés y Gisbert Aguilar, 1992 y 1993). La única intercalación carbonatada en la cuenca vasca se localiza en la URS del Macizo de Les Aldudes - Quinto Real (Fig. 2). Descrita por Müller (1969), su génesis se liga a un lago somero con frecuentes períodos de desecación y gran variabilidad en la composición de las aguas durante su evolución (Valero Garcés, 1992a y 1992b; Valero Garcés 1993b).

CUENCA DE ARAGÓN - BÉARN



CUENCA DEL PAÍS VASCO

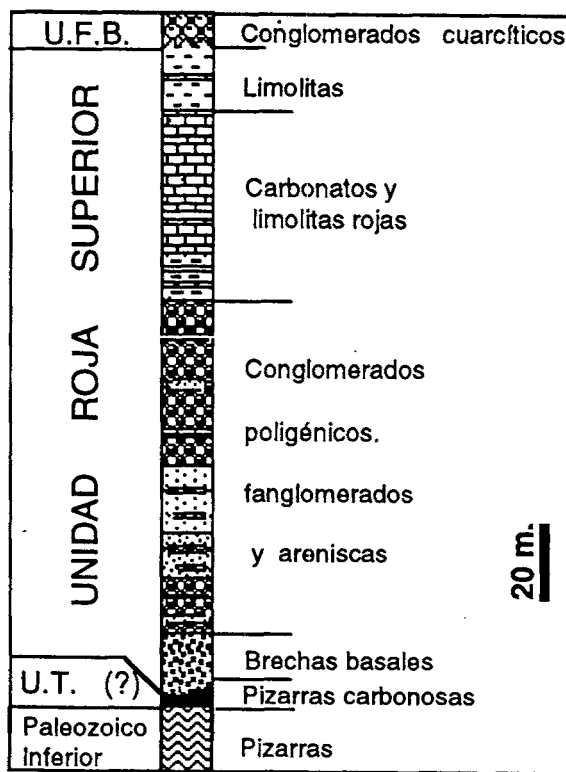


Figura 2.- Estratigrafía de las cuencas de Aragón - Béarn y el País Vasco. Las unidades carbonatadas lacustres que estudiamos (en negrita) pertenecen a la Unidad Roja Superior.

Figure 2.- Simplified stratigraphy of the Aragón - Béarn and Basque Basins. The studied lacustrine carbonate units (bold lettering) are from the "Unidad Roja Superior".

MUESTRA	% Ca (peso)	Mg (ppm)	Mn(ppm)	Fe (ppm)	Catodoluminiscencia
QU-2 (sept.)	34,28	1340	20510	1900	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (sept.)	35,66	1550	17420	3670	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (sept.)	36,59	1570	12330	5200	Naranja-amarillo brillante
OZ-3	36,86	1750	5550	2140	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (sept.)	34,44	1840	33230	0	Naranja-amarillo brillante
SA-53	36,41	2260	2120	790	Naranja-amarillo brillante
RAS-19-B	33,72	2510	18380	1900	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (gr.)	37,56	2660	980	110	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (gr.)	37,51	3010	930	1770	Naranja-amarillo brillante
QU-2 (gr.)	38,35	3600	410	1200	Naranja-amarillo brillante
RAS-19-B	34,25	3840	14870	1640	Naranja-amarillo brillante
RAS-19-B	33,99	4540	14300	1040	Naranja-amarillo brillante
RAS-19-B	32,74	4860	20690	1080	Naranja-amarillo brillante
SA-53	35,77	11010	2000	2300	Naranja-amarillo brillante
SA-53	31,99	19150	2990	5520	Naranja-amarillo brillante
CD-4	28,31	1500	2230	1620	Naranja-amarillo brillante
CD-1-B	35,96	630	950	3000	Naranja-marrón mate
OZ-3	38,22	990	530	0	Naranja-marrón mate
CD-1-B	36,67	1170	620	3720	Naranja-marrón mate
CD-1-B	37,59	1230	260	3080	Naranja-marrón mate
OZ-3	38,12	1310	900	230	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,40	1540	1290	1370	Naranja-marrón mate
CD-1-B	35,92	1790	720	2850	Naranja-marrón mate
CD-1-B	36,38	2050	480	3240	Naranja-marrón mate
Z-7-2	35,09	2090	5320	6440	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,33	2200	3220	1420	Naranja-marrón mate
OZ-3	37,24	2610	420	630	Naranja-marrón mate
QU-2 (gr.)	37,00	2670	2220	3720	Naranja-marrón mate
CD-1-B	36,50	2690	280	11210	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,60	2720	2380	390	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,82	2740	1030	0	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,50	2910	940	1740	Naranja-marrón mate
RAS-19-B	35,90	3120	0	770	Naranja-marrón mate
Z-7-2	36,81	3260	470	950	Naranja-marrón mate
QU-2 (gr.)	38,27	3690	1320	250	Naranja-marrón mate
QU-2 (gr.)	35,33	4390	3070	3580	Naranja-marrón mate
Z-7-2	37,60	4840	200	1470	Naranja-marrón mate
QU-2 (gr.)	36,52	5400	1380	3770	Naranja-marrón mate
RAS-19-B	35,68	10140	0	690	Naranja-marrón mate
BR-6-5	32,91	2040	1010	1840	Naranja-marrón mate
AC-3-1	30,05	1210	780	490	Naranja-marrón mate
AC-3-2	29,32	1290	650	1550	Naranja-marrón mate
BR-6-1	32,58	1600	680	2830	Naranja-marrón mate
BR-6-2	33,12	2150	920	4100	Naranja-marrón mate
CD-1-B	37,74	260	1360	720	Marrón mate
CD-1-B	36,15	630	580	3560	Marrón mate
CD-1-B	37,82	1220	1060	2130	Marrón mate
CD-1-B	38,29	1910	660	60	Marrón mate
CD-1-B	36,26	2440	0	5410	Marrón mate
CD-1-B	37,58	2470	0	0	Marrón mate
BB-108	37,98	4890	0	620	No luminiscente
BR-1-3	30,52	1180	0	400	No luminiscente
BR-1-2	31,88	1530	0	650	No luminiscente
BR-6-3	33,83	960	280	190	No luminiscente
BR-6-6	33,75	1300	0	870	No luminiscente
BR-1-1	31,44	640	0	1200	No luminiscente

Tabla I: Composición química y luminiscencia de los cementos calcíticos de la Unidad Roja Superior de la cuenca de Aragón - Béarn (Pirineo Occidental).

Table I: Chemical composition and luminiscence of calcite cements from the 'Unidad Roja Superior' of the Aragón - Béarn Basin (Western Pyrenees).

MUESTRA	% Ca (peso)	% Mg (peso)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg/Ca (eq)	Fe/Mn (eq)	Catodoluminiscencia
BB-78	19,93	10,78	1170	2780	0,89	2,33	Amarillo brillante
BB-78	19,85	10,83	1820	910	0,90	0,49	Amarillo brillante
BB-78	19,32	10,91	1960	4500	0,93	2,26	Amarillo brillante
BB-78	20,55	9,07	8190	6490	0,73	0,78	Marrón mate
BB-78	20,33	9,75	8940	13610	0,79	1,50	Marrón mate
BB-108	20,83	10,45	3310	6740	0,83	2,00	Marrón mate
BB-78	20,02	10,70	4040	6070	0,88	1,48	Marrón mate
BB-108	21,40	10,81	2730	5550	0,83	2,00	Marrón mate
BB-78	17,27	8,53	6520	16140	0,81	2,43	Rojo brillante
BB-78	21,48	8,60	2380	6130	0,66	2,53	Rojo brillante
RAS-19-B	21,49	8,80	0	150	0,68		Rojo brillante
RAS-19-B	23,24	9,97	180	740	0,69	3,94	Rojo brillante
BB-108	20,89	10,32	4880	5560	0,81	1,12	Rojo brillante
BB-108	20,71	10,41	10880	7420	0,83	0,67	Rojo brillante

Tabla II: Composición química y luminiscencia de los cementos dolomíticos de la Unidad Roja Superior de la cuenca de Aragón - Béarn (Pirineo Occidental).

Table II: Chemical composition and luminiscence of dolomite cements from the 'Unidad Roja Superior' of the Aragón - Béarn Basin (Western Pyrenees).

III - METODOLOGIA

Estudiamos con microscopio convencional y de CL unas 250 láminas delgadas de litofacies carbonatadas de la URS de las cuencas de Aragón - Béarn y el País Vasco. Un número representativo de láminas delgadas y de secciones pulidas fueron teñidas con Alizarina roja y ferrocianuro potásico para diferenciar calcita ferrosa y no ferrosa, dolomita y dolomita ferrosa (Miller, 1988).

El color y la intensidad relativa de la emisión se ha determinado mediante observación directa con el microscopio. Este procedimiento utilizado por numerosos petrógrafos está sujeto a múltiples imprecisiones. Dado este carácter subjetivo, varios autores (Marshall, 1978; Amieux, 1982) han señalado la conveniencia de registrar las condiciones de observación para facilitar comparaciones ulteriores. En nuestro trabajo utilizamos los aparatos de CL de cátodo frío modelo 8200 MK II de Technosyn del Postgraduate Research Institute for Sedimentology (Reading, Inglaterra) y del Departamento de Geología de la Universidad de Zaragoza. Las condiciones rutinarias de trabajo en Reading fueron: tensión del haz electrónico: 15 kv., intensidad: 400-500 microamperios y presión 0.05 Torr., bajo atmósfera de helio. En Zaragoza se utilizó aire en lugar de helio como gas residual y la intensidad del haz electrónico fue menor (200 - 300 microamperios). El uso de intensidades dentro de este rango (200 - 300 microamperios) no influye ni en el

color ni en la intensidad de la luminiscencia y está claramente aconsejado para evitar el daño de las muestras durante observaciones prolongadas. Las fotografías en color y blanco y negro se realizaron en película 400 ASA; los tiempos de exposición variaron entre los 3 y los 5 minutos.

Para los análisis semicuantitativos se seleccionaron 12 láminas delgadas con amplias áreas de luminiscencia homogénea susceptibles de análisis individual. Los análisis se realizaron mediante los sistemas de microanálisis de energía dispersiva de Rayos X incorporados en el microscopio de barrido JEOL modelo JXA-840 instalado en el Postgraduate Research Institute for Sedimentology de Reading (61 análisis) y en el JEOL JSM - 840 del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Barcelona (12 análisis). Las concentraciones aparentes de cada elemento, deducidas a partir de las emisiones de la línea Ka del espectro, se recalcularon automáticamente aplicando un factor de corrección ZAF según los números atómicos y másicos y los coeficientes de absorción de cada elemento. Todo el hierro presente se consideró en estado divalente. El límite de detección mediante SEM - EDS para los elementos analizados (Fe, Mn, Mg, Ca) se sitúa entre 0.1 % y 1 % y el error analítico es del mismo rango (Machel et al., 1991). La precisión de estos análisis, por lo tanto, sólo permite consideraciones cualitativas, o en el mejor caso, semicuantitativas.

IV.- RESULTADOS

IV.1.- Catodoluminiscencia, mineralogía y composición química.

En las tablas I y II se incluyen los resultados de los análisis de calcitas y dolomitas mediante SEM-EDS. Los valores medios de manganeso son similares en dolomitas y calcitas (0.41 % en peso frente a 0.45 % respectivamente), mientras que los de Fe son sensiblemente superiores en las dolomitas. Las calcitas tienen contenidos bajos en magnesio (inferior al 2 %), excepto las ferrosas (más del 7 % en Mg) que rellenan las grietas de algunas septarias (muestra BB-78). Las dolomitas tienen relaciones Mg/Ca entre 0.4 y 0.6 (peso) y entre 0.7 - 0.9 (equivalentes) y contenidos en hierro hasta 1.6 % (menores del 3 % equivalentes).

La práctica totalidad de los casos analizados en este estudio son luminiscentes. La luminiscencia de la calcita observada en nuestras muestras es una combinación de los colores naranja, amarillo y marrón. Todas las dolomitas analizadas son luminiscentes y los colores son amarillo brillante, rojo brillante y marrón mate. Siguiendo criterios de comparación interna entre los casos, se han clasificado los zonados en las siguientes categorías: Calcitas: i) naranja-amarillo brillante, ii) naranja-marrón mate o ligeramente brillante, iii) marrón mate, iv) no luminiscente y Dolomitas: i) rojo brillante, ii) amarillo brillante y iii) marrón mate.

Calcitas

Existe un acuerdo prácticamente unánime (Marsall, 1988) que acepta al manganeso divalente como el acti-

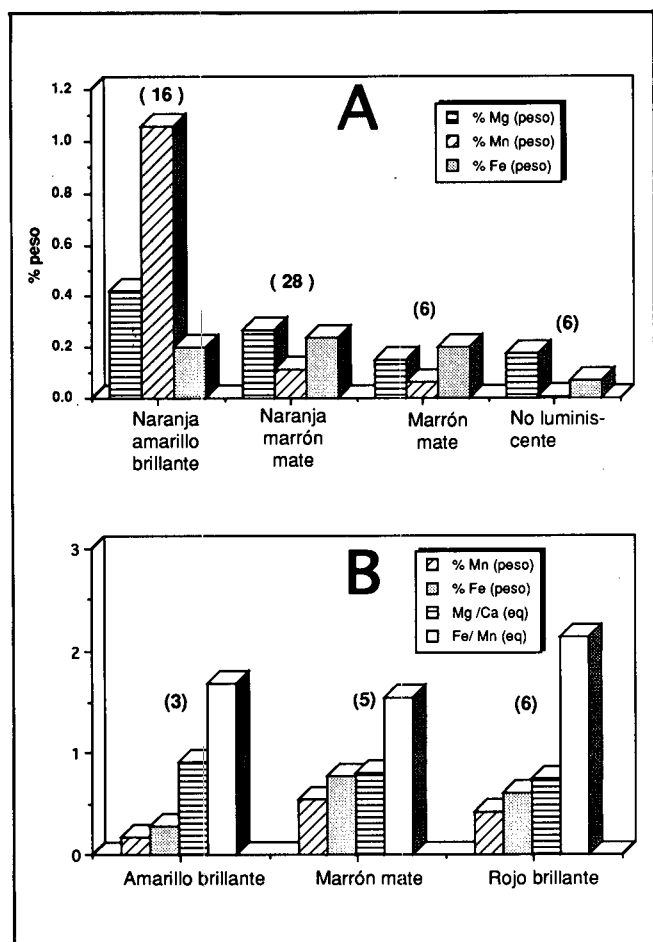


Figura 3: A.- Valores medios de los contenidos en Mg, Mn e Fe (% peso) para calcitas clasificadas en cuatro grupos según la intensidad y "color" de la luminiscencia: 1.- Naranja - amarillo brillante, 2.- Naranja - marrón mate, 3.- Marrón mate y 4.- No luminiscente. Leyenda: rayado horizontal, % Mn (peso); rayado oblicuo, % Mn (peso); punteado, % Fe (peso). El número de muestras se indica entre paréntesis.

Figura 3: B.- Valores medios del contenido en Mn y Fe (% peso) y de las relaciones Fe/Mn y Mg/Ca (equivalentes) en dolomitas agrupadas según el "color" e intensidad de la luminiscencia en tres clases: 1.- rojo brillante, 2.- amarillo brillante y 3.- marrón mate. Leyenda: rayado oblicuo, % Mn (peso); punteado, % Fe (peso), rayado horizontal, Mg/Ca (equiv.) ratio; blanco, Fe/Mn (equiv.) ratio.

Figure 3: A - Average Mg, Mn and Fe contents in calcites grouped by their luminiscence intensity and "colour" into four classes: 1.- bright orange-yellow, 2.- dull orange - brown, 3.- dull brown and 4.- non luminescent. Legend: horizontal stripped, % Mn (weight); striped, % Mg (weight); dotted, % Fe (weight). Number of samples between brackets.

Figure 3: B.- Average Mn and Fe contents and Mg/Ca and Fe/Mn ratios in dolomites grouped by their luminiscence intensity and "colour" into three classes: 1. bright red, 2.- bright yellow and 3.- dull brown. Symbols: stripped, % Mn (peso); dotted, % Fe (peso), horizontal striped, Mg/Ca (equiv.) ratio; white, Fe/Mn (equiv.) ratio.

vador más importante y al Fe^{2+} como el inhibidor más usual en la calcita. Este hecho, asumido por la mayoría de los investigadores, no excluye la evidencia de activación de la catodoluminiscencia de calcitas por la presencia de otros elementos traza (Europio y Samario, p.e.) cuyos espectros de emisión son indistinguibles a simple vista del producido por la activación del Mn^{2+} (Machel et al., 1991). Por otra parte, si bien la mayoría de los investigadores adscriben el mayor efecto inhibidor en los carbonatos al ión ferroso - y en menor medida al Ni^{2+} y al Co^{2+} - no hay que olvidar que Medlin (1959) y más recientemente Fairchild (1983) consideran la posibilidad de que sean pequeñas y variables cantidades de Fe^{3+} en solución sólida en la red del carbonato las responsables

de la inhibición de la luminiscencia en la calcita. A pesar de estas dificultades, la CL de los carbonatos se ha explicado satisfactoriamente por el control del Fe^{2+} y del Mn^{2+} , bien subrayando el papel fundamental del manganeso como activador (Martin & Zeegers, 1969; Freeman, 1971, Meyers, 1978), bien insistiendo en la relación Fe/Mn como regulador de la luminiscencia (Long y Agrell, 1965; Frank et al., 1982; Fairchild, 1983).

El contenido mínimo en Mn registrado en una calcita luminiscente en los cementos pérmicos es de 200 ppm, muy por encima de los valores de excitación actualmente considerados (unas pocas decenas de pms, Machel et al., 1991). En las calcitas la relación entre lu-

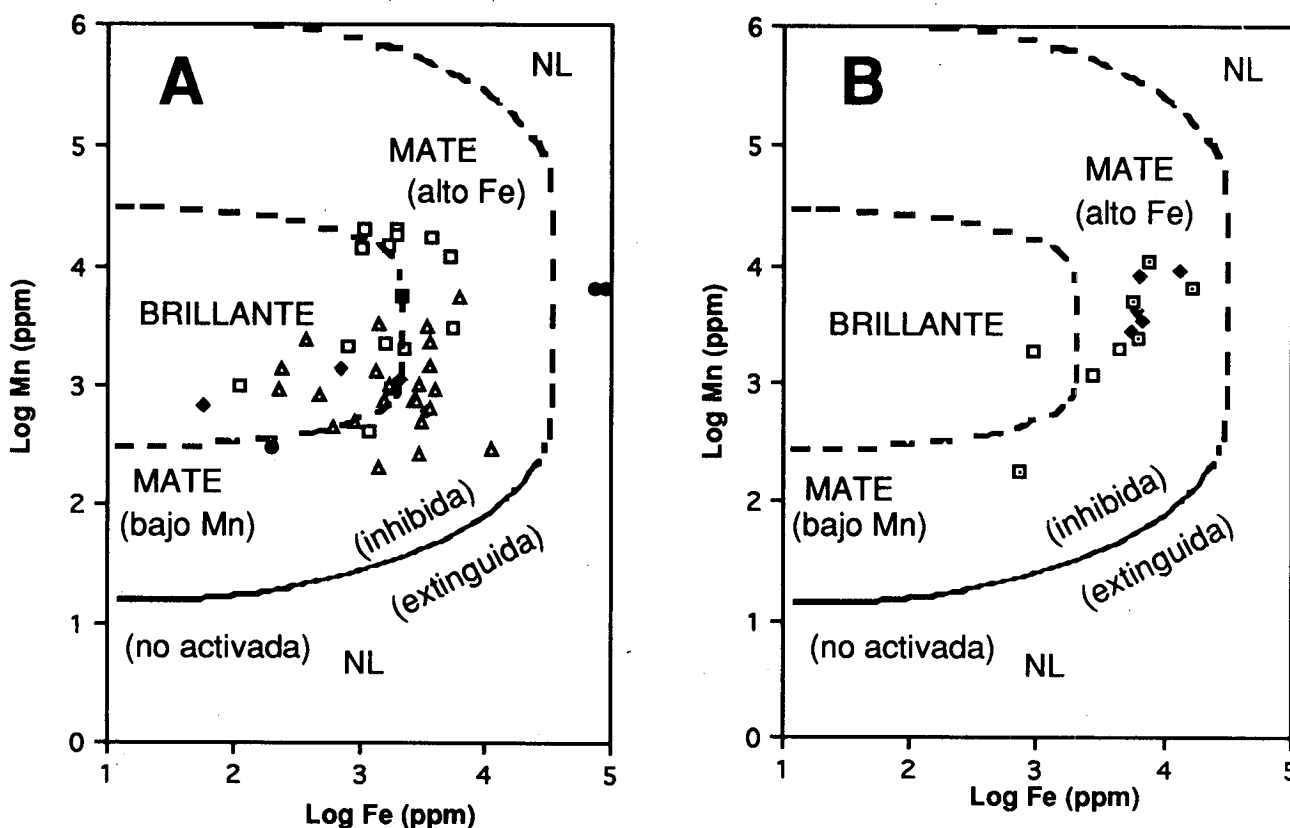


Figura 4: A.- Relación entre el contenido en Mn y Fe (ppm) y la intensidad y el "color" de la luminiscencia en los cementos calcíticos pérmicos. Leyenda: cuadrados, brillante; diamantes, mate; triángulos, moderada; círculos, no luminiscente.

B.- Relación entre el contenido (ppm) en Mn y Fe y la intensidad y el "color" de la luminiscencia en los cementos dolomíticos pérmicos. Leyenda: cuadrados, amarillo brillante; cuadrados con punto, rojo brillante; diamantes, marrón mate. Los campos de luminiscencia delineados en A y B son los propuestos por Machel et al. (1991) en su recopilación de análisis publicados; las líneas punteadas indican límites poco definidos.

Figure 4: A.-The relationship between the Mn and Fe contents and the luminiscence intensity and "colour" in calcites. Symbols: squares, bright; diamonds, dull; triangles, moderate; dots, non luminescent.

B.- The relationship between the Mn and Fe contents (ppm) and the luminiscence intensity and "colour" in dolomites. Symbols: squares, bright yellow; squares with centered dot, bright red; diamonds, dull brown. Luminiscence fields in A and B are those from Machel et al (1991)'s compilation; dashed lines indicates not well-defined boundaries between luminiscence fields.

miniscencia y composición química es progresiva: un descenso en manganeso y un aumento en hierro, conlleva el paso de términos naranja-amarillentos brillantes a naranjas-marrones mates, marrones mates y no luminiscentes (Fig. 3A). En muchos casos, el contenido en manganeso en las brillantes es de un orden de magnitud superior al de las mates. Otros datos apoyan este papel fundamental del Mn^{2+} en la activación de la CL: i) todas las calcitas con luminiscencia marrón mate tienen menos de 1300 ppm de Mn^{2+} y todas las calcitas con luminiscencia naranja-marrón mate tienen menos de 5500 ppm de Mn^{2+} ; ii) la mitad de los casos de luminiscencia brillante tienen más de 5000 ppm de Mn^{2+} , mientras que el resto se dispersa en el intervalo desde 400 ppm hasta las 5000 ppm. En algunos de estos casos de bajos contenidos en Mn^{2+} y luminiscencia intensa, podría tener importancia el mayor contenido en magnesio (1-2 % de magnesio, véase más adelante). El contenido en manganeso más bajo detectado en una calcita de luminiscencia brillante es de 410 ppm (contenido en Fe^{2+} 1200 ppm).

Respecto al papel inhibitorio del Fe^{2+} , contenidos en torno al 1 % de Fe no son suficientes para inhibir significativamente la luminiscencia en calcitas con 200 - 300 ppm de Mn. Pero cuando los contenidos en hierro son tan elevados como en las calcitas ferrosas con alto contenido en Mg^{2+} (más del 8 % en peso de hierro), la luminiscencia está completamente inhibida, a pesar de que los contenidos en manganeso son similares a los de las calcitas brillantes (más de 6000 ppm).

Frank et al (1982) y Mason (1987) sugirieron que el principal factor en la luminiscencia era la relación Fe/Mn ya que no detectaron un contenido crítico en hierro por encima del cual se inhibiera totalmente la luminiscencia (hasta valores 1 % molar de $FeCO_3$ y 7000 ppm de Fe, respectivamente). En nuestras muestras, los valores de las relaciones Fe/Mn para los distintos grupos de luminiscencia se superponen. Así, aunque todas las calcitas brillantes tienen relaciones Fe/Mn menores de 3 (0.7 de media), no puede trazarse una línea limitante con las calcitas de luminiscencia mate porque sus relaciones Fe/Mn tienen valores muy dispersos (de 0 a 40). Puede recordarse aquí que Fairchild (1983) encontraba calcitas con luminiscencia brillante y $Fe/Mn = 5$, mientras que las de Frank *et al.* (1982) tenían siempre valores menores de 1. Por lo tanto, la relación entre la relación Fe/Mn y la luminiscencia no es lineal. Las zonas brillantes pueden tener Fe/Mn mayores de los límites propuestos por distintos autores y las mates valores menores que las brillantes.

Los campos de luminiscencia (mate, brillante y no luminiscente) tienen límites poco definidos cuando se incluyen todos los datos publicados (Marshall, 1988; Machel et al., 1991). La mayoría de nuestros análisis se sitúan en las cercanías del límite entre la zona brillante y mate (Fig. 4A), sin que exista una buena correspondencia con las divisiones deducidas a partir de la recopilación de Machel et al. (1991).

Finalmente, nuestros datos no permiten precisar inequívocamente el efecto sobre la CL del contenido en magnesio. Las muestras con más magnesio tienen colores de CL más amarillos y más brillantes (Fig. 3A). Pero dado que el contenido en Mg de las calcitas no ferrosas no luminiscentes es del mismo orden que el de las de CL brillante, el papel del Mg^{2+} parece circunscribirse a modificar la CL, activada o inhibida por otros elementos traza. Otra posibilidad es considerar al Mn^{2+} responsable en última instancia de esta tendencia, ya que Mn^{2+} y Mg^{2+} coprecipitan. Pero la esperable correlación entre ambas composiciones no aparece en nuestros datos. En resumen, crecientes contenidos en magnesio se asocian a colores más amarillos (longitudes de onda menores) y mayores intensidades. Similar tendencia ha sido descrita por Freeman (1971) y Adams y Schofield (1983), pero es la opuesta a la sugerida por los datos de Sommer (1972). Machel et al. (1991) resumen el estado de la cuestión al comentar que el Mg^{2+} puede tener un efecto en la activación del Mn^{2+} , pero se desconoce de qué tipo.

Dolomitas.

Todas las cementos dolomíticos observados en las litofacias pérmicas son luminiscentes y presentan colores rojos y amarillos brillantes y marrones mates. En conjunto, nuestros datos son coherentes con valores umbrales de excitación del rango de 80 -100 ppm de Mn^{2+} como los sugeridos por Pierson (1981) y Fairchild (1983). Machel et al. (1991) reducen aún más estos valores, hasta 20-40 ppm de Mn^{2+} . El contenido en Mn^{2+} de los términos marrones mates es similar a la de los rojos brillantes e incluso mayor que en los amarillos brillantes (Fig. 3B), lo que subraya la existencia de otros factores en el control de la CL.

Todos los trabajos desde el de Medlin (1961) le han atribuido al ión ferroso el principal efecto inhibitorio y al Mn^{2+} el activador de la CL en dolomitas. El contenido en hierro de las dolomitas analizadas se sitúa dentro de los límites definidos por Pierson (1981) para casos luminiscentes (menos del 1.5 % en hierro).

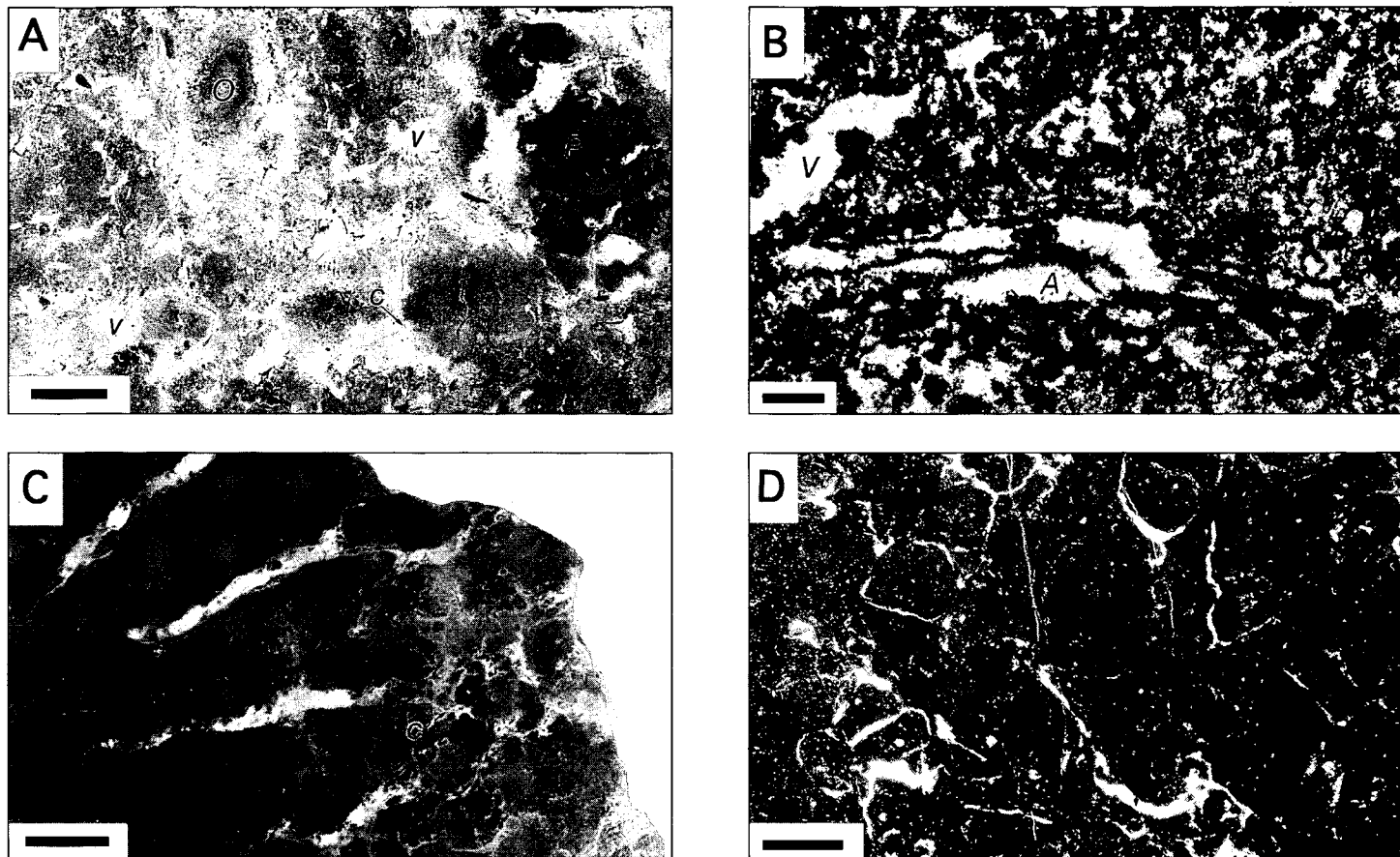


Figura 5.- Ejemplos de porosidad en las litofacies lacustres carbonatadas pérmicas. A.- Sección pulida de caliza palustre moteada procedente de la cuenca vasca. La porosidad corresponde mayoritariamente a huecos planares curvos, circungranulares e irregulares (C) y cavidades (V). El moteado es anterior a la génesis de la porosidad secundaria y forma estructuras concéntricas (O) y parcheadas (P). Escala= 1 cm. B.- Fotografía de lámina delgada de una caliza bioclástica de la cuenca del País vasco. La mayoría de los clastos son fragmentos de facies algales laminadas (L). Las cavidades (V) y los huecos internos de las estructuras algales (A) están rellenos con cemento calcítico esparítico. Escala= 200 μ m. C.- Sección pulida de una caliza palustre nodular de la cuenca vasca. Grietas curvas e irregulares (C) individualizan clastos brechificados; las grietas planares horizontales (H) son los huecos más desarrollados. Escala = 1cm. D.- Fotografía de lámina delgada de una marga palustre de la cuenca de Aragón - Béarn. Los huecos de origen pedogenético son grietas circungranulares (g), curvas (CV) y verticales (j) y cavidades (V). Escala= 200 μ m.

Figure 5.- Porosity in Permian carbonate lacustrine lithofacies. A.- Polished surface of mottled palustrine limestone from the Basque Basin. Porosity is mainly composed of secondary curved, circumgranular and craze planes (C) and cavities (V). Mottling predates secondary porosity and occurs as concentric (O) and patchy structures (P). Scale bar = 1 cm. B.- Microphotograph of bioclastic limestone from the Basque Basin. Most clasts are laminated algal fragments (L). Cavities (V) and intraalgal (A) voids are cemented with sparitic calcite. Scale bar= 200 μ m. C.- Polished surface of nodular palustrine limestone from the Basque Basin. Fine curved and craze planes (C) outline brecciated clasts; horizontal joint planes (H) are volumetrically the most developed. Scale bar= 1 cm. D.- Microphotograph of palustrine marly carbonate from the Aragón - Béarn Basin. Pedogenetic voids: circumgranular (g), curved (CV) and vertical joint planes (j) and cavities (V). Scale bar= 200 μ m.

El contenido en hierro aumenta desde las dolomitas con CL amarillo brillante hasta las marrones mates, pasando por las rojas brillantes con valores intermedios (Fig. 3B & 4B), lo que concuerda con numerosas observaciones de la deriva del color desde rojo anaranjado a marrón rojizo mate - marrón oscuro conforme aumenta el contenido en hierro y corrobora el efecto inhibitor del hierro.

Las dolomitas aquí estudiadas, todas ellas luminiscentes, tienen valores de Fe/Mn inferiores a 4 (valor máximo = 4.1), en cualquier caso por debajo del límite de inhibición de 7.5 propuesto por Frank (1981). Las dolomitas de Cl roja brillante tienen valores de Fe/Mn de hasta 4.1, superando el límite de 1.5 de los análisis de Frank (1981). Los términos más magnésicos (y consecuentemente con menos hierro) en los que la relación Mg/Ca se sitúa en torno a 0.55 (en peso) y 0.9 (en equivalentes) son los que muestran luminiscencia amarilla brillante. Similar pauta, por lo tanto, a la de las calcitas: los colores amarillos (emisión de menor longitud de onda) están ligados a los mayores contenidos en magnesio. Esta tendencia no coincide con la expresada por otros autores (Marshall, 1988) quienes documentan colores rojos más brillantes conforme se incrementa el contenido en Mg^{2+} en las dolomitas.

Las síntesis de todos los análisis publicados sobre dolomitas (Marshall, 1988; Machel et al., 1991) pone de manifiesto que tampoco para las dolomitas es posible trazar límites netos entre los distintos campos de luminiscencia. La mayoría de nuestros casos se localizan en las zonas mates del diagrama de Machel et al. (1991), aunque los casos amarillos brillantes se acercan al límite de la zona brillante (Fig. 4B).

IV.2.- Secuencias de cementos carbonatados

Descripciones e interpretaciones detalladas de las asociaciones de facies lacustres pueden consultarse en Valero Garcés y Gisbert Aguilar (1992) para la cuenca de Aragón - Béarn y Valero Garcés, (1992 a) para la cuenca vasca. Aquí trataremos exclusivamente los aspectos relacionados con la génesis de la porosidad secundaria y la cementación. Las microfacies lacustres más comunes son micritas e intramicritas con porosidad primaria muy reducida, limitada a los huecos internos en fósiles y a pequeños poros interparticulares. Sólo algunas litofacies bioclásticas algales de la cuenca del País Vasco contienen una apreciable cantidad de huecos primarios (Fig. 5B). La mayoría de los huecos

presentes en las facies lacustres es de origen post-deposicional. Durante los períodos de emersión y desecación, la disolución ligada a la circulación de fluidos, la brechificación del sedimento y los fenómenos edáficos fueron responsables de la génesis de una porosidad secundaria que puede superar el 25 % en volumen (Valero Garcés, 1992 b; Valero Garcés y Gisbert, 1992). De acuerdo con la clasificación de Freytet & Plaziat (1982) la mayoría de los huecos de los carbonatos pérmicos son microcavidades, canales y huecos planares (Fig. 5A, 5C y 5D). Los huecos planares o grietas son los más abundantes volumétricamente y comprenden redes regulares horizontales o verticales, irregulares, con morfologías complejas en las paredes de las grietas o curvas.

Excepto en el caso de los nódulos septariformes de la cuenca de Aragón - Beearn y en las dolomías de la cuenca vasca, toda la cementación carbonatada es de calcita no ferrosa. Sólo algunos cementos tardíos, poco desarrollados son ligeramente ferrosos. Mediante microscopio óptico puede diferenciarse una primera fase de colores más oscuros, compuesta por pequeños cristales calcíticos, clastos y matriz micrítica y con cantidades variables de cemento de óxidos de hierro. Dos generaciones posteriores de cemento calcítico son ubíquas:

- 1.- ribete, generalmente monocristalino, de cristales en empalizada que tapiza la cavidad de modo continuo o discontinuo. El tamaño aparente de los cristales es de 10 - 30 micras.
- 2.- mosaico esparítico de fábricas equigranulares, drúsicas o irregulares. El tamaño aparente de los cristales puede alcanzar varios cientos de micras. En los huecos mayores, el mosaico es claramente drúsico.

Las zonaciones de luminiscencia observadas en estos rellenos corresponden al tipo centrípeto de Fairchild (1980) y Amieux (1981 y 1982) ya que progresan hacia el interior de una cavidad. El diseño de las bandas luminiscentes, paralelo a las paleosuperficies de crecimiento del cristal (Fig. 6) permite considerarlas como zonaciones concéntricas (Reeder y Prosky, 1986; Reeder, 1991). Los casos de zonado concéntrico cíclico son más abundantes que los ejemplos de zonado oscilatorio y sectorial (Fig. 7 y 8). Cristales de luminiscencia homogénea son también frecuentes, especialmente en las fases luminiscentes brillantes y mates (Fig. 6). Ejemplos de las distintas zonaciones y secuencias se ilustran en las figuras 6, 7, 8 y 9.

La cuenca de Aragón - Béarn

Desde el punto de vista de la cementación hemos discriminado cuatro grupos de facies que presentan una historia diagenética similar: i) calizas nodulosas, marmorizadas y brechificadas; ii) calizas masivas, laminadas, intraclásticas y bioclásticas; iii) dolomías y iv) nodulos septariformes en limolitas rojas.

La secuencia de cementación diagenética más completa es la siguiente:

- I.- cristales calcíticos subredondeados, desde decenas a varios cientos de micras de tamaño, equidimensionales. No constituyen un mosaico cristalino sino una agrupación de cristales independientes con variables contenidos en matriz micrítica, óxidos de hierro y fragmentos de las paredes de las cavidades. El espesor de esta zona supera excepcionalmente el milímetro, aunque la media es de unas 500 micras. No se aprecian estructuras excepto, ocasionalmente, una tenue laminación y granoselección negativa (granocreciente). La luminiscencia de los cristales es similar a la del encajante o naranja brillante y la matriz presenta los mismos colores que el encajante.
- II.- fase no luminiscente. Finas subzonas luminiscentes separan anchas bandas no luminiscentes (Fig.6). Puede desarrollarse como: i) cristales equidimensionales de hasta 50 micras dispuestos en empalizada, ii) cristales de sección triangular o piramidal de varias decenas de micras, formando un ribete monocristalino, generalmente incompleto, que tapiza la pared de la cavidad, iii) un mosaico irregular de cristales equidimensionales o alargados, cuando esta fase ocupa mayores volúmenes, iv) ocasionalmente, cemento laminado que recubre la superficie de manera conforme. Las fases no luminiscentes tienen relativamente bajos contenidos tanto en Mn^{2+} como en Fe^{2+} (Tabla I, Fig 3A).
- III.- fase con zonado cíclico no luminiscente - luminiscente. Mosaico irregular de cristales equigranulares, de tamaño variable, mayor conforme las dimensiones del hueco aumentan. Por las dimensiones de las bandas de similar CL el zonado es cíclico y sólo ocasionalmente puede denominarse oscilatorio.
- IV.- fase luminiscente naranja brillante: mosaico macroespartítico de cristales de varios cientos de micras. El tipo de mosaico es muy variable en cuanto a morfología y tamaño de los cristales: drúsico y equigranular

lar son los más frecuentes. El contenido en Fe^{2+} y Mn^{2+} aumenta en relación con los términos no luminiscentes, pero los valores se mantienen dentro de rangos similares (Tabla I).

- V.- fase luminiscente naranja-pardo de brillo medio. Mosaico irregular, drúsico en ocasiones, de cristales de cientos de micras hasta 1 mm. de longitud aparente. El contenido en hierro excede frecuentemente al del manganeso (Tabla I).
 - VI.- fase luminiscente naranja-pardo mate homogénea o con zonado poco marcado. Mosaico xenomórfico granular.
 - VII.- fase de calcita no luminiscente. Los huecos suelen rellenarse completamente en las fases anteriores, por lo que son muy escasos los ejemplos de fases no luminiscentes posteriores a otras luminiscentes. La calcita es ligeramente ferrosa.
 - VIII.- fase de cuarzo y/o celestina-baritina. Cuarzo macrocristalino no luminiscente rellena fracturas posteriores a los huecos aquí descritos. En un reducido número de casos, este cuarzo constituye la última fase de relleno de huecos con cementos carbonatados anteriores. La celestina-baritina aparece como pequeños cristales euhédricos prismáticos (200 - 500 micras) no luminiscentes en las litofacies carbonatadas asociadas a litofacies yesíferas y como cemento con texturas en mosaico y luminiscencia azulada relleno de grietas junto con el cuarzo.
- La brechificación de las paredes es un fenómeno anterior a la fase de cementación no luminiscente (II) y, sólo excepcionalmente, el cemento que empasta los fragmentos de la roca es de luminiscencia brillante
- Esta secuencia ideal nunca se encuentra completa. Las litofacies "palustres", que incluyen las facies nodulosas, marmorizadas y brechificadas, son las que presentan un volumen de poros mayor y, a su vez, huecos de dimensiones mayores. La fase de cristales calcíticos de tamaño limo y fragmentos de las paredes de las cavidades está prácticamente restringida a estas facies y los cementos no luminiscentes son volumétricamente más significativos que en cualquier otra asociación de facies. No se encuentran fases con zonado oscilatorio y los huecos se rellenan completamente con cementos naranjas brillantes o mates en mosaicos macrocristalinos con zonados sectoriales o de CL homogénea (fases IV y V). En resumen, la secuencia diagenética en las li-

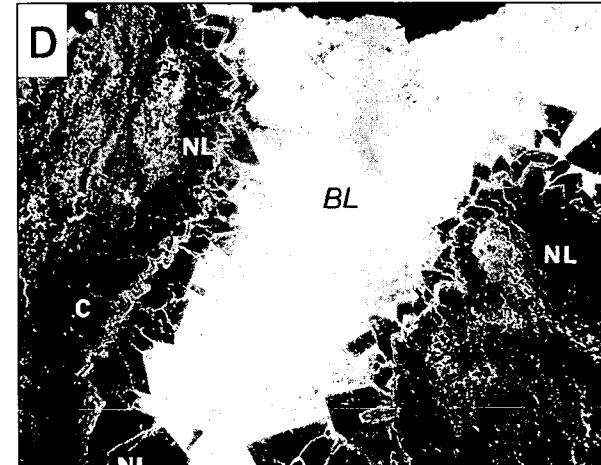
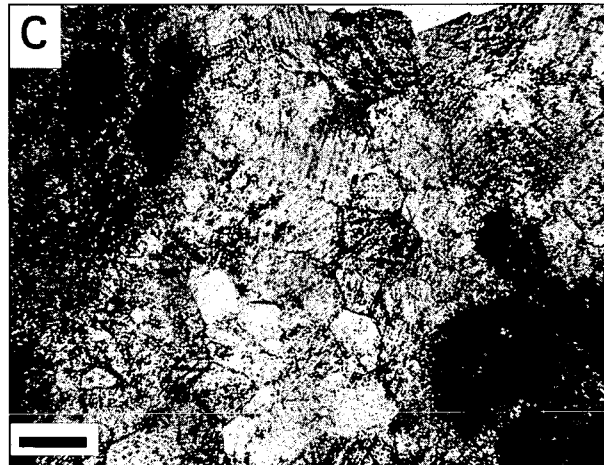
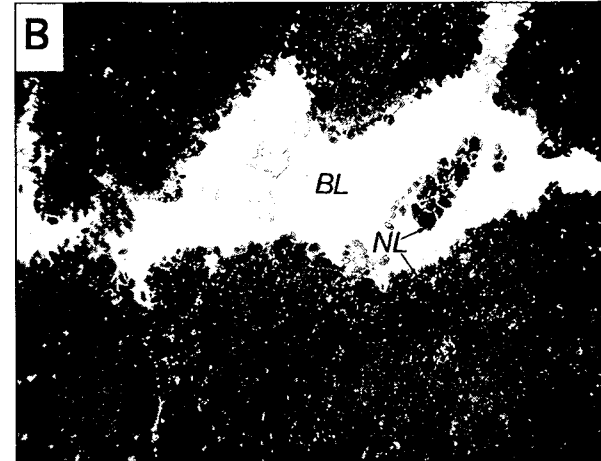
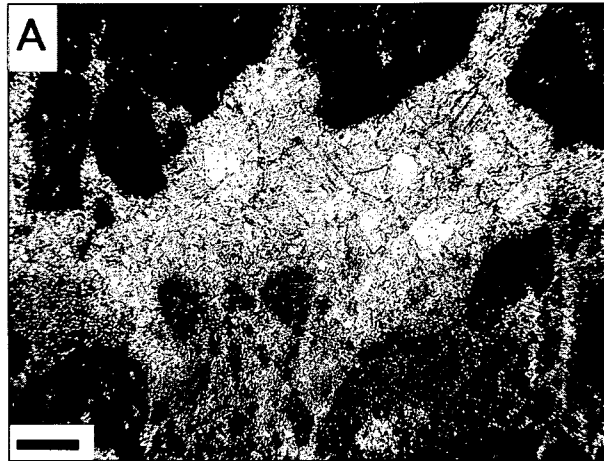


Figura 6.- Dos secuencias de cementos en litofacies palustres de la cuenca de Aragón - Béarn. Las fotografías A y C muestran la vista con el microscopio convencional y las fotografías B y D con catodoluminiscencia. El caso A-B es un ejemplo de secuencia en cavidades irregulares con paredes brechificadas: fragmentos de las paredes (F) constituyen el primer relleno, seguido por fases calcíticas no luminiscentes (NL) y luminiscentes brillantes (BL). El caso C-D corresponde a una cavidad de paredes más regulares; una subzona de luminiscencia cíclica (C) se intercala en la fase no luminiscente. En ambos ejemplos el espesor de los cementos no luminiscentes aumenta en la base de la cavidad y las fases luminiscentes predominan. Nótese el redondeamiento de los clastos en A-B y el mayor tamaño de los cristales no luminiscentes en la base de la cavidad en C-D. Las calcitas brillantes presenta luminiscencia homogénea, sin zonado. Escalas=200 μ m

Figure 6.- Two carbonate cement sequences from palustrine lithofacies of the Aragón - Béarn Basin. A and C: transmitted light; B and D: cathodoluminescence microscope. Pair A-B exemplifies sequences from irregular-shaped and wall-brecciated cavities: Wall clasts (F) constituted the first infilling phase; Non luminescent (NL) calcite and bright luminescent (BL) calcite filled up the voids. Pair C-D corresponds to a smoothed-walled cavity where a cyclic bright luminescent zone (C) occurs within the NL phase. In both examples, NL cements are thicker in the base of the cavities and the BL phase predominates. Notice roundness of clasts in A-B and the larger size of NL crystals at the base of the cavity in C-D. Bright luminescence calcites are rather homogeneous and do not show zoning. Scale bars= 200 μ m.

tofacies “palustres” se compone de: 1.- cristales calcícticos de tamaño limo; 2.- cementos no luminiscentes y 3.- cementos luminiscentes.

En las calizas lacustres propiamente dichas, el volumen de poros y las dimensiones de los huecos son menores. La primera fase de cementación diagenética es no luminiscente o con zonado cíclico y los huecos menores quedan ocluidos completamente en este estadio. Las cavidades mayores incluyen una fase posterior naranja brillante y naranja-marrón y en casos muy excepcionales las últimas fases de calcita no luminiscente y cuarzo. La ausencia de limos vadosos, el predominio de zonado cíclico en las primeras fases de cementación y la presencia de fases no luminiscentes tardías singulariza la secuencia en las facies lacustres. Las limolitas grises y negras que ocasionalmente se asocian con estas facies presentan exclusivamente cementos brillantes y mates.

La porosidad secundaria en las litofacies dolomíticas es menor que en las calcíticas. Los huecos en las dolomías con rasgos “palustres” se rellenan casi exclusivamente con fases luminiscentes brillantes. Es notoria la ausencia de cementos dolomíticos, especialmente si se compara con el caso de las dolomías de la cuenca del País Vasco (véase más adelante).

La porosidad en las litofacies lutíticas rojas de la zona de playa situada en las áreas distales de los abanicos aluviales es cuantitativamente mucho menor que la de las litofacies carbonatadas lacustres. Las secuencias son similares a las descritas en las litofacies palustres, aunque los limos vadosos son escasos. Nódulos, rizocreciones y septarias registran la cementación carbonatada durante los procesos edáficos y diagenéticos.

En los tramos superiores de la URS, las limolitas y lutitas rojas forman unidades de varias decenas de metros de potencia en las que aparecen niveles de nódulos septariformes. La cementación diagenética en estos nódulos septariformes es muy diferente de la de las litofacies lacustres descritas hasta ahora. La matriz de los nódulos se compone de dolomita ligeramente cálcica poco o nada ferrosa y muestra una luminiscencia marrón anaranjada mate. Los valores de Mn son, en general, bastante elevados (entre 2000 y 9000 ppm, muestra BB-78, tabla I), al igual que los de hierro (entre 600 y 12000 ppm). Se reconocen dos fases de cementación:

1ª fase: dolomita no ferrosa en cristales de varios cientos de micras dispuestos en empalizada. La luminiscencia es roja y amarilla brillante. Los contenidos en

hierro y manganeso son relativamente bajos (entre 900 y 4500 ppm de Fe y entre 1000 y 2000 ppm de Mn).

2ª fase: calcita ferrosa con alto contenido en magnesio dispuesta en un mosaico de macrocristales desde varios cientos de micras hasta varios milímetros de tamaño. Generalmente no presenta luminiscencia, aunque en algún caso se aprecian colores marrones muy oscuros. El contenido en Mn es de unas 6500 ppm y el de hierro entre 7 y 9 % en peso.

La Cuenca Vasca

En las litofacies calcáreas el tipo de secuencias de cementación diagenéticas es similar al descrito en la cuenca de Aragón -Bearn: secuencias centrípetas, con zonaciones de color concéntricas, cíclicas, oscilatorias y sectoriales (Fig. 7, 8 y 9). Las secuencias de cementación diagenética se han descrito con detalle en otro artículo (Valero Garcés, 1992a). Las calizas son la litofacies dominante y en ellas son frecuentes los huecos y grietas con un relleno monofásico de cualquiera de las fases; cuanto mayores son sus dimensiones, más probable es que la cementación sea polifásica. Los huecos planares tienen frecuentemente longitudes de varios centímetros y amplitudes de varios milímetros. La fase inicial de cristales calcícticos de tamaño limo está muy desarrollada (Fig. 7). En algunas ocasiones se reconoce otra fase de limo calcítico posterior a la cementación de CL brillante (Fig. 8). Las facies marmorizadas o nodulizadas se cementan fundamentalmente con calcita de luminiscencia mate. La marmorización no tiene reflejo en catodoluminiscencia. Las litofacies bioclásticas apenas presentan porosidad secundaria y la cementación es casi exclusivamente de fases luminiscentes brillantes (Fig. 5B).

En las dolomías la cementación de algunas cavidades es monofásica: cuarzo monocristalino o calcita de luminiscencia mate o no luminiscente. Algunas grietas muy finas se cementan exclusivamente con calcita luminiscente; en estos casos, las relaciones de intersección muestran que son posteriores a las grietas con relleno único de dolomita. La mayoría de las grietas planares registran una secuencia compuesta por dolomita de CL roja brillante y naranja brillante. Los nódulos calcícticos presentes en esta litofacies dolomítica presentan áreas de textura micrítica (crística fina) con CL naranja mate y áreas microesparíticas de CL más brillante. Es muy posible que la cementación de calcita brillante en grietas planares y en los nódulos sea contemporánea, acotando la pedogénesis calcimorfa como post-cementación dolomítica y pre-cementación calcítica brillante.

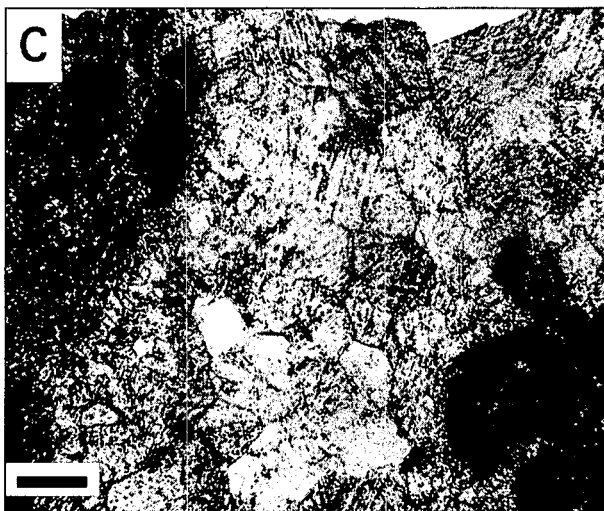
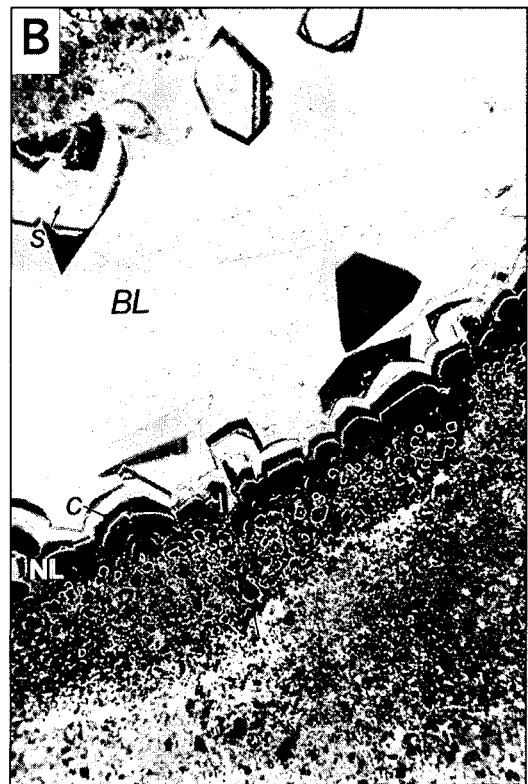
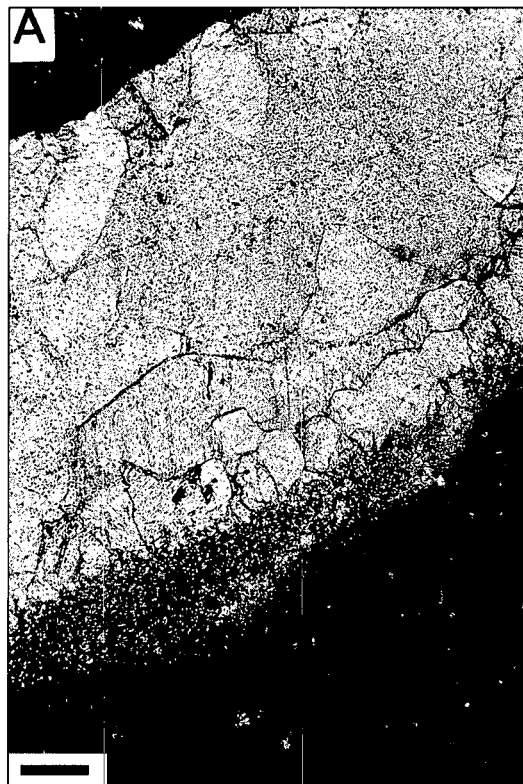


Figura 7.- Fotografías de láminas delgadas de limos cristalinos calcéticos (S1) en microscopio convencional (A y C) y catodoluminiscencia (B y D). Los cristales y clastos se localizan exclusivamente en la base de los huecos y en algunas paredes laterales. Los granos individuales (flechas) se distinguen mejor en la imagen de CL. La secuencia de cementación no luminiscente (NL) - luminiscente (BL) es idéntica en ambos ejemplos, pero el volumen relativo ocupado por cada fase varía. Zonados cíclicos (C) son frecuentes en la fase no luminiscente; algunos zonados muy finos podrían ser oscilatorios (O). Ejemplos de zonados sectoriales (S) aparecen en los cristales mayores. Los ejemplos corresponden a muestras de la cuenca del País vasco. Escalas=500 μ m.

Figure 7.- Microphotographs of crystalline silts (S1) under transmitted light (A and C) and cathodoluminescence (B and D) microscope. Crystals and clasts located only at the base of the cavities and in some lateral walls. Individual grains are better distinguished under CL (arrows). The non luminescent (NL) - bright luminescent (BL) sequence is the same in both cases, although phase volumes vary. Cyclic (C) zoning are common in the NL phases; some fine zoning may be oscillatory (O). Sectorial (S) zoning occurs in some larger crystals. Examples from the Basque Basin. Scale bars= 500 μ m

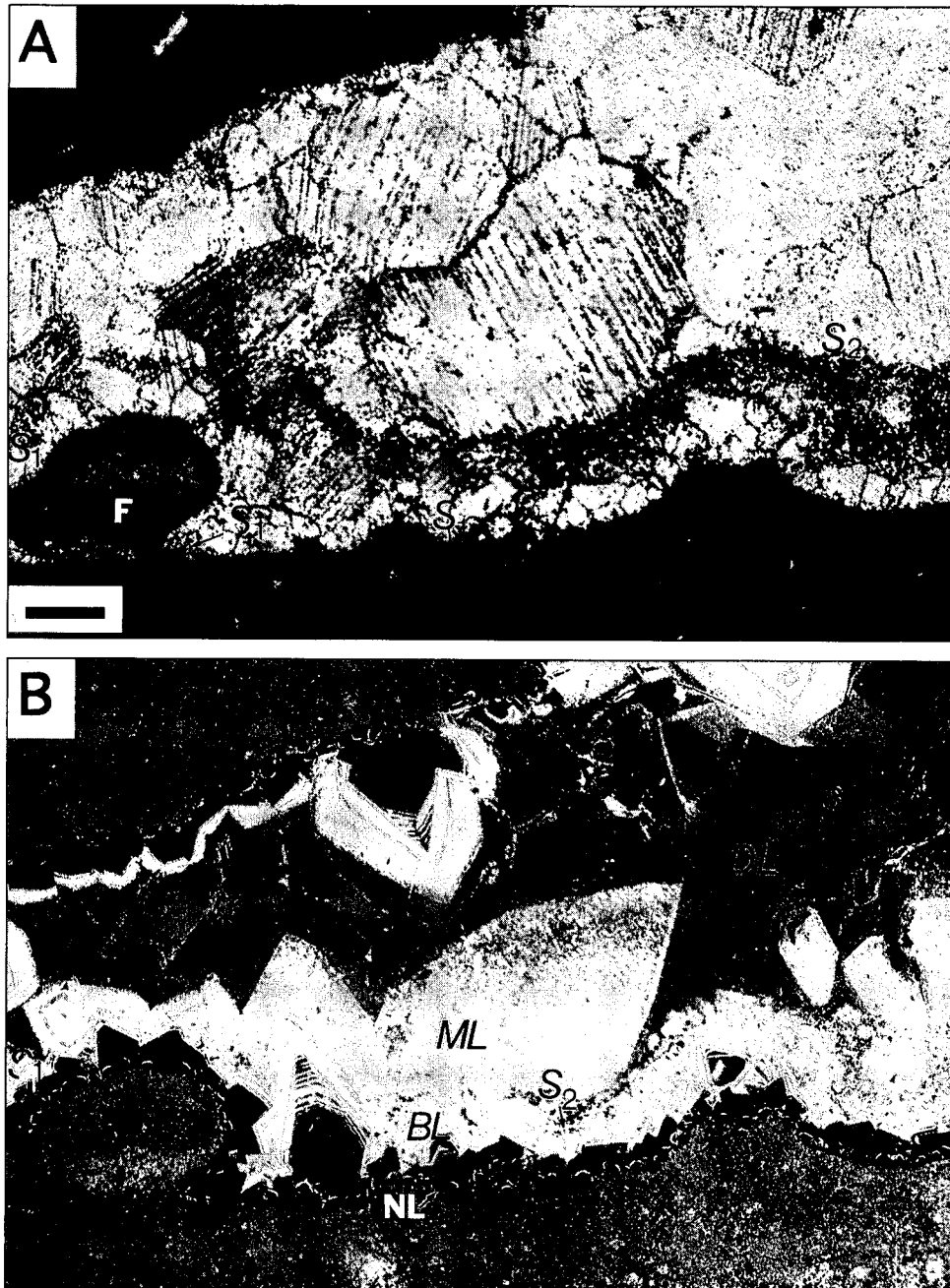


Figura 8.- Dos generaciones de limos cristalinos en una grieta horizontal en una muestra de la cuenca vasca. A: microscopio convencional y B: catodoluminiscencia. La primera fase de cristales calcícticos (S1) formó una fina capa sobre la superficie relativamente plana de la grieta y sólo se acumuló relativamente al abrigo de fragmentos mayores de las paredes (F). Fases no luminiscentes (NL) y luminiscentes brillantes (BL) con zonados concéntricos y cíclicos precipitaron con posterioridad. Una segunda fase de cristales calcícticos (S2) se depositó a continuación y fue cubierta por cementos de luminiscencia homogénea moderada (ML) y mate (DL) dispuestos en mosaico esparítico y con zonados concéntricos y cíclicos. Algunos cristales de luminiscencia mate muestran zonados sectoriales (S). Escalas = 500 μ m.

Figure 8.- Two generations of crystalline silts in a horizontal joint plane from the Basque Basin lacustrine lithofacies. A: transmitted light and B: cathodoluminescence microscope. A very thin crystalline silt (S1) deposited over the relatively smooth and flat bottom surface and accumulated in shelters provided by some eroded wall fragments (F). Non luminescent (NL) and bright luminescent (BL) calcite phases display concentric and cyclic zoning. A second crystalline silt layer (S2) deposited and was followed by homogeneous moderate luminescent (ML) and concentric-cyclic zoned dull (DL) crystals arranged in macrospar mosaic. Some dull luminescent large crystal display sectorial zoning (S). Scale bars= 500 μ m

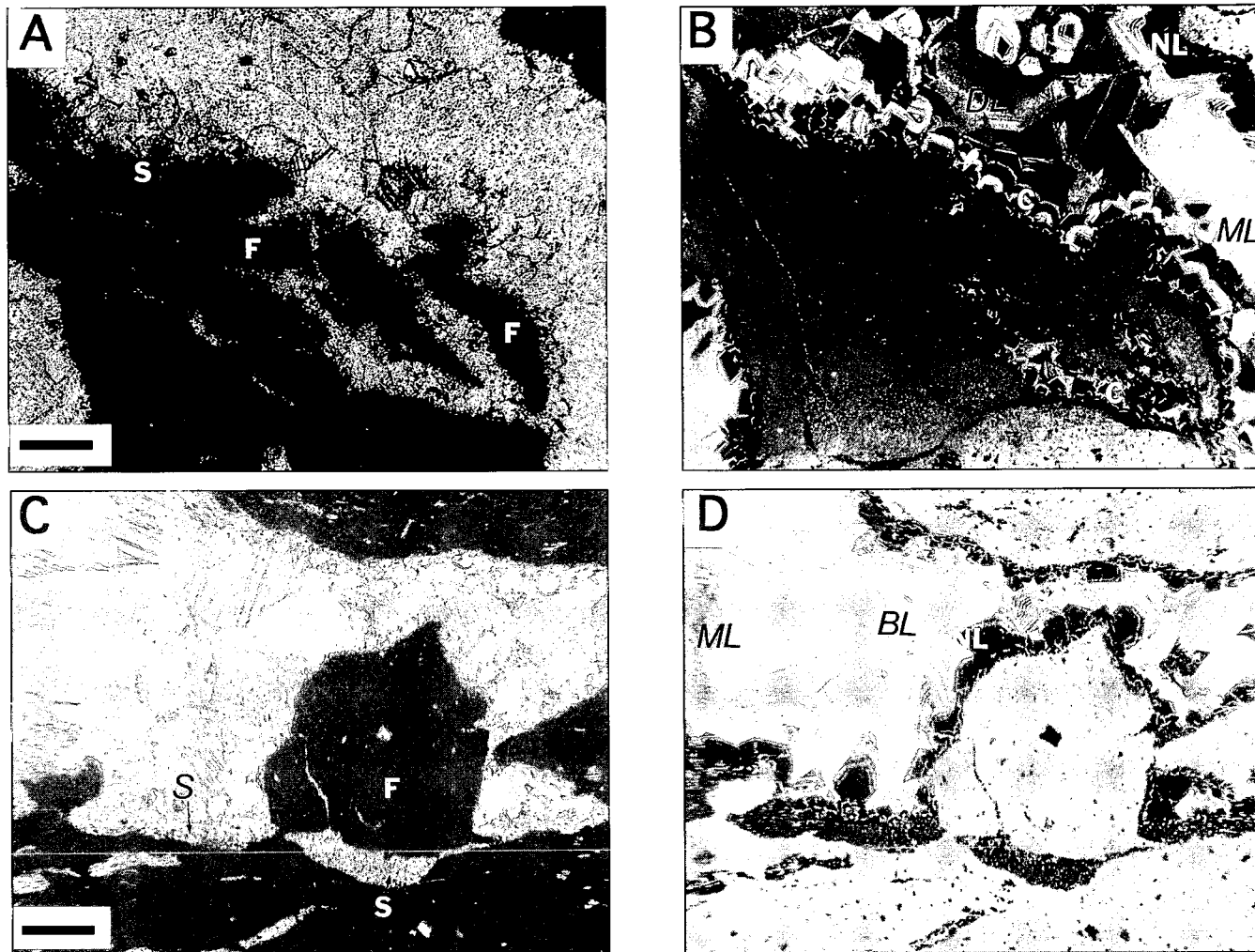


Figura 9.- Relaciones entre la brechificación de las paredes de los huecos y las secuencias de cementación en una grieta horizontal de las litofacies lacustres de cuenca del País Vasco. A y C: microscopio convencional; B y D: catodoluminiscencia. Los limos cristalinos (S) sólo aparecen en la base de las grietas y se acumulan en los áreas protegidas por fragmentos (F) de las paredes. Finas fases no luminescentes (NL) con frecuente zonado cíclico (C) sellan las zonas brechificadas de las paredes y fases de luminiscencia moderada (ML) a mate (DL) rellenan la mayoría del volumen de las grietas en el primer ejemplo (A-B). Las fases brillantes (BL) y de moderada luminiscencia (ML) predominan en el segundo ejemplo (C-D). Escalas= 500 μ m.

Figure 9.- Cavity wall brecciation and cement sequence relationships in horizontal joint planes from the Basque Basin lacustrine lithofacies under transmitted light (A and C) and cathodoluminescence (B and D) microscope. Cavity wall fragments (F) and crystalline silts (S) only occur at the bottom of the plane voids and relatively accumulate in sheltered areas. Non luminescent phases (NL), with well-developed cyclic zoning (C) sealed up the small cracks in cavity walls and moderate (ML) to dull (DL) phases filled up the voids in the first example (A-B). Bright (BL) and moderate (ML) phases predominate in the second case (C-D). Scale bars= 500 μ m.

V.- DISCUSION.

La aplicación de la CL en la interpretación de paleoambientes diagenéticos.

Factores

Hasta veintiseis factores agrupados en seis categorías son importantes en el control de la catodoluminiscencia, color, intensidad y zonación de los carbonatos (Machel y Burton, 1991): 1) la presencia de activadores, inhibidores y sensibilizadores; 2) los coeficientes de reparto y las actividades de los elementos en solución determinados por los coeficientes de actividad, la velocidad de precipitación, temperatura, estructura de la superficie del cristal, tipo de especies químicas en solución y desequilibrio químico entre diferentes microambientes; 3) tipos de zonación; 4) concentración de los activadores, sensibilizadores e inhibidores en los fluidos diagenéticos, especialmente en lo referido a cambios en el potencial redox, el carácter abierto o cerrado del sistema, la presencia de materia orgánica, la diagénesis de minerales arcillosos, el equilibrio electroquímico y la posible interferencia de fluidos exóticos; 5) variaciones temporales y espaciales de las soluciones y 6) integración de todos los factores mencionados.

Muchos de estos factores no se tienen comúnmente en cuenta en los modelos que utilizan la catodoluminiscencia y la composición química de las diferentes zonas para inferir composiciones y características de los paleoacuíferos. Así por ejemplo, varios elementos activan la CL en los carbonatos indistinguible a simple vista de la provocada por el Mn^{2+} . Sin embargo, la mayoría de estos elementos de las tierras raras se presentan en concentraciones por debajo de los límites de activación en calcitas de ambientes sedimentarios (Machel et al., 1991). Por otra parte, en ambientes sedimentarios o diagenéticos sin influencia hidrotermal, el ión ferroso es el inhibidor más efectivo en carbonatos. Por lo tanto, considerar el contenido en Mn e Fe como los factores más importantes en la adquisición de determinada luminiscencia es un supuesto válido en ambientes sedimentarios y diagenéticos tempranos como los del Pérmico pirenaico.

Debido a la multiplicidad de variables antes mencionada, las causas de estas variaciones en el contenido en Mn e Fe en los carbonatos no son simples de determinar. Los principales factores que controlan el valor de los coeficientes de reparto son la velocidad de precipitación, la temperatura y la composición del fluido. En la calcita, tanto el coeficiente de reparto del Fe^{2+} como el

del Mn^{2+} aumentan con el descenso de la tasa de precipitación [Lorens (1981), Ten Have y Heijnen (1985), Mucci (1988), Pingitore et al (1988), Dromgoole y Walter (1990), Morse y Bender, (1990), Dickson, (1990)] y, puesto que el aumento es mayor para el Mn^{2+} que para el Fe^{2+} , la relación entre ambos coeficientes KMn^{2+}/KFe^{2+} aumenta conforme lo hace la velocidad de precipitación. La evolución durante la cristalización depende de las interrelaciones entre todas estas variables (Dromgoole y Walter, 1990): i) en un sistema abierto, a una temperatura y Mn^{2+}/Fe^{2+} constantes, un descenso en la velocidad de precipitación aumentará el contenido en Mn^{2+} y Fe^{2+} en la calcita, mientras que un aumento provocará un descenso. ii) en un sistema cerrado, las relaciones Mn^{2+}/Ca^{2+} y Fe^{2+}/Ca^{2+} descenderán continuamente conforme progresa la cristalización y, puesto que KMn^{2+} es mayor que KFe^{2+} la relación Mn^{2+}/Ca^{2+} disminuirá más rápidamente en la solución que la Fe^{2+}/Ca^{2+} y, por lo tanto, Mn^{2+}/Fe^{2+} en la calcita disminuirá. Al menos dos tendencias en la composición de los cementos calcínicos no pueden ser explicadas exclusivamente por variaciones en la temperatura y velocidad de precipitación y, por lo tanto, requerirían un cambio en la composición de la solución: 1.- incremento en la concentración de Mn^{2+} mientras el contenido en Fe^{2+} disminuye o se mantiene constante, y 2.- incremento en la concentración de Fe^{2+} acompañado de un descenso o una estabilización del contenido en Mn^{2+} . El mecanismo que mejor puede explicar estas tendencias dentro de un modelo simple es el cambio en el potencial redox del sistema. Esto es así ya que la movilización del Fe^{2+} exige condiciones más reductoras que la del Mn^{2+} y, por lo tanto, las concentraciones de ambos cationes pueden variar independientemente en la solución. Sin embargo, la zonación de CL en los carbonatos puede generarse incluso manteniendo las actividades del Mn^{2+} y del Fe^{2+} constantes (i.e., ph/eH constante) solamente como resultado de cambios en la actividad del Ca^{2+} (Machel y Burton, 1991). En la naturaleza estos cambios en la actividad del Ca^{2+} pueden deberse a reacciones de precipitación y disolución, evaporación o dilución y a cambios en la salinidad. De igual manera, cambios en la velocidad de precipitación pueden tener los mismos efectos, aun cuando las actividades de ambos cationes sean constantes. Incluso la simple precipitación en un sistema cerrado puede ser causa suficiente para que aparezca zonación en los carbonatos (Machel, 1985; Dromgoole y Walter, 1990; Machel y Burton, 1991).

Por si estas fueran pocas variables a considerar, debido a la importancia de los factores cristalográficos, no todos los zonados de CL son igualmente útiles como

herramienta interpretativa. El zonado concéntrico se generaría como resultado de las variaciones graduales o bruscas del quimismo del medio, de las condiciones de eH/pH del fluido, de la velocidad de precipitación o de la temperatura (Reeder, 1991). El zonado oscilatorio no reflejaría cambios en el quimismo del medio, sino inestabilidades periódicas inherentes al proceso de crecimiento en condiciones bastante alejadas del equilibrio (Reeder et al., 1990); por lo tanto, su uso en la reconstrucción de paleoambientes es muy restringido. El zonado sectorial se produce por variaciones en la tasa de crecimiento y/o diferencias en la configuración de la superficie y/o el mecanismo de crecimiento de las caras. La variación en los coeficientes de reparto efectivos para el Mn^{2+} en cada uno de estos sectores, puede exceder un factor de 5 en el caso de la calcita (Reeder y Prosky, 1986).

Secuencias de catodoluminiscencia versus evolución de acuíferos.

La secuencia más común en los cementos pérmicos comprende fases no luminiscentes, luminiscentes y, finalmente, términos mates. La repetición de esta secuencia en todos los ciclos lacustres intercalados entre los sedimentos siliciclásticos de la cuenca aragonesa-bearnesa y su presencia en la cuenca vasca exige un mecanismo de formación ligado a la propia dinámica de las cuencas sedimentarias continentales. Por otra parte, las marcadas diferencias en el desarrollo de las distintas fases entre las asociaciones palustres y lacustres muestra una heterogeneidad en la cementación que apunta a paleoacuíferos de pequeñas dimensiones relacionados con el medio sedimentario y no con ambientes diagenéticos tardíos.

Curiosamente, esta misma secuencia no luminiscente - brillante - mate se ha descrito en la mayoría de los trabajos de estratigrafía de cementos que, prácticamente en su totalidad, se refieren a formaciones carbonatadas marinas (Freeman, 1971; Meyers, 1974 y 1978; Amieux, 1981 y 1982; Frank et al 1982; Grover y Read, 1983; Dorobeck, 1987; Kaufman et al., 1988; Goldstein, 1991). En todos estos ejemplos, el zonado concéntrico más común comprende dos secuencias de cementos (Meyers, 1991): i) los cementos más antiguos presentan un zonado más fino compuesto de subzonas no luminiscentes con finas intercalaciones de subzonas brillantes y de moderada luminiscencia, ii) los cementos más modernos consisten en cementos ferrosos de luminiscencia moderada a mate, dispuestos en zonas de mayor espesor o no zonados en absoluto.

Para explicar la universalidad de estas secuencias se ha recurrido a mecanismos generales como el paso de condiciones oxidantes a reductoras conforme progresa el enterramiento y a la influencia de acuíferos meteóricos oxidantes y freáticos reductores a lo largo de la historia diagenética. La mayoría de los modelos aplicados se basan en las ideas de Carpenter y Oglesbly (1976) que consideran tres estadios en la evolución del potencial redox de los paleoacuíferos:

- 1.- cuando el eH es muy positivo (ambiente muy oxidante) el estado de valencia del Mn es 3^+ ó 4^+ , y el del hierro es 3^+ . Estos iones no pueden incorporarse en la red de los carbonatos y por lo tanto las fases precipitadas son no luminiscentes.
- 2.- a menores - pero positivos- valores del eH (ambiente ligeramente oxidante), el manganeso se reduce a la forma divalente y puede sustituir al Ca. El hierro sin embargo, continúa en el estado férrico y al no incorporarse a la red no puede actuar como inhibidor. El resultado son fases luminiscentes intensamente brillantes.
- 3.- cuando las condiciones son reductoras, tanto el Mn^{2+} como el Fe^{2+} pueden sustituir al Ca^{2+} , precipitando carbonatos con luminiscencia poco intensa, parcialmente inhibida.

En las rocas marinas donde la estratigrafía de cementos ha sido más aplicada, los cementos no luminiscentes se han interpretado como precipitados en las zonas óxicas de paleoacuíferos ligados a exposiciones subaéreas posteriores al depósito. Esta explicación no es universal, puesto que secuencias del tipo no luminiscente-brillante-mate se ha documentado en acuíferos marinos (Miller, 1986). Los cementos ferrosos se consideran unánimemente un producto de la diagénesis tardía en ambientes reductores a considerable profundidad.

El número de premisas que han de cumplirse para la aplicación estricta de estos modelos es tan elevado (Machel y Burton, 1991) que en la mayoría de los casos las propiedades de los paleoacuíferos sólo pueden esbozarse. Geoquímica isotópica e inclusiones fluidas permiten precisar composiciones de las soluciones y temperaturas de formación. En ausencia de tales datos, estudios petrográficos y de composición química de los cementos permiten construir una historia cualitativa de la evolución de los paleoacuíferos.

La cementación temprana en los ambientes lacustres del Pérmico pirenaico: un modelo para acuíferos meteóricos asociados a lagos someros.

La historia de la cementación temprana calcítica en las dos cuencas lacustres pérmicas es análoga y se resume en la figura 10. La morfología angulosa de los huecos y la presencia de fragmentos desgajados de las paredes y depositados en la base de los huecos planares y cavidades de mayor tamaño indica que la brechificación fue un proceso muy activo en la génesis de la porosidad secundaria (Fig. 9). En algunos casos, superficies redondeadas sugieren ampliación de los huecos por disolución. Como resultado de estos procesos, el relleno de muchos huecos se inicia con fragmentos irregulares y heterométricos procedentes del propio sedimento consolidado pero sin litificar (Fig. 6A y 6B). Los cristales calcíticos de la primera fase no son un precipitado químico in situ, sino que constituyen un depósito clástico de granos calcíticos de tamaño limo y matriz micrítica. Su naturaleza detrítica es más evidente al observarlos con el microscopio de CL porque pueden diferenciarse los granos individuales (Fig. 7B). Estos clastos son fragmentos redondeados de la roca encajante o de cristales calcíticos esparíticos no luminiscentes o con zonado oscilatorio. Su localización exclusivamente en la base de las cavidades sugiere que fueron depositados por flujos acuosos en condiciones vadosas. Un caso análogo lo constituyen los "limos cristalinos vadosos" descritos por Dunham (1962) en sondeos de un arrecife pérmico de Nuevo México y las cavidades definidas por Plaziat y Freydet (1978) como 'pseudo-microkarst edáfico'. Rellenos de similar naturaleza han sido descritos en carbonatos lacustres y en espeleotemas: Donovan (1975) en la "Orcadian Basin" del Devónico de Escocia; Ahmamou et al. (1989) en el plioceno magrebí; Vaudour et al (1989) en las calizas del Páramo de la cuenca de Madrid y Jones y Smith (1988) en rellenos kársticos de las islas Caimán (mar Caribe).

El origen de los limos vadosos propuesto por Dunham (1962) es aplicable a los medios lacustres. Los granos detríticos provienen del sedimento brechificado y erosionado durante las etapas de emersión y sometido a un proceso de filtrado por aguas percolantes, o a partir de los cristales crecidos en las paredes de los poros en el medio vadoso durante las primeras etapas de la diagénesis. En cualquier caso, los fragmentos de tamaño arena quedarían atrapados entre los poros superficiales y los de tamaño arcilla desaparecerían disueltos por el ataque de las aguas vadosas; solamente los de tamaño limo alcanzarían las cavidades internas donde se depositarían. La granoselección negativa se explicaría por el aumento

del tamaño de los poros por los que circulan las aguas vadosas, conforme progresa la disolución.

Las fase no luminiscentes o con zonado oscilatorio constituyen la típica fase de "cementos antiguos bandeados" de calcita no ferrosa descrita en litofacies marinas. Cuando estos cementos precipitan sobre los limos vadosos, los cristales y clastos de esta fase previa nuclea los nuevos cristales (Fig. 7). La polémica sobre el origen vadoso-meteórico o marino de los cementos no luminiscentes no afecta al caso de las litofacies pérmicas porque el origen vadoso de estos cementos no luminiscentes está suficientemente justificado en nuestro caso. De una parte estas fases no luminiscentes y oscilatorias se asocian con limos vadosos y a su vez presentan ellas mismas rasgos de precipitación dominada por flujos verticales (engrosamiento en la base de las cavidades, Fig. 6). En la cuenca vasca, la presencia de neocutanes férricos en las grietas y cavidades documenta un ambiente vadoso con variaciones en el potencial redox.

El mayor tamaño de los cristales, la textura en mosaico y la ausencia de indicaciones de flujo vertical sugiere condiciones freáticas para la formación de la fase luminiscente naranja brillante. La mineralogía no ferrosa y el notable incremento en Mn^{2+} e Fe^{2+} en las calcitas sugiere que las condiciones óxicas a subóxicas todavía dominaban en las zonas del paleoacuífero donde precipitaron estos cementos. Las fases de luminiscencia brillante todavía están intimamente relacionadas con el ambiente sedimentario ya que: i) rellenan completamente o son la primera fase en huecos debidos a exposición subaérea o pedogénesis, ii) en algunos huecos se asocian a fases de brechificación tardías y iii) en la cuenca vasca incluso se ha detectado una fase de limo vadoso posterior a las fases luminiscentes (Fig. 8).

El tránsito a los cementos ligeramente ferrosos de luminiscencia progresivamente inhibida puede deberse a incremento en la temperatura, descenso en la velocidad de precipitación, descenso en el Eh, incremento en la interacción agua/roca o incremento en la fuente del Fe^{2+} (Machel y Burton, 1991; Meyers, 1991). La influencia de la temperatura puede desestimarse en nuestro caso, dado que Mn^{2+} y Mg^{2+} no muestran ninguna correlación directa como sería esperable dado que sus coeficientes de distribución en la calcita están fundamentalmente controlados por la temperatura (Meyers, 1991). Además, dado el carácter temprano de la cementación no son esperables diferencias significativas en la temperatura durante la precipitación de las fases no luminiscentes y las luminiscentes. El mayor tamaño de los cristales

Fases	Mineralogía	Textura	Catodo-luminiscencia	Interpretación e historia diagenética
I	Calcita no ferrosa	crisales tamaño limo y fragmentos de las paredes. granodecreciente	naranja brillante marrón mate no luminiscente	Limos vadosos
II		empalizada (decenas a centenas de μ)	no luminiscente	Fases no luminiscentes
		mosaico esparítico de crisales heterométricos	cíclico, localmente oscilatorio	
III		mosaico esparítico (crisales homométricos de cientos de μ)	naranja brillante homogénea	Fases luminiscentes
IV		mosaico xenotópico (crisales milimétricos en ocasiones)	naranja mate y marrón mate (homogénea y cíclica)	Limos vadosos (CV) Fases mates
V	mosaico esparítico	no luminiscente	Fases no luminiscentes	

Figura 10: Síntesis de las fases de cementación calcítica e historia diagenética en las litofacies lacustres calcáreas de las cuencas pérmicas del País Vasco y Aragón - Béarn. El volumen relativo de cada cemento viene indicado por el tamaño de las fases en la columna de "interpretación". "CV" indica fases exclusivas de la cuenca del País Vasco.

Figura 10: Calcite cementing phases and diagenetic history in the lacustrine limestone lithofacies from the Permian Basque and Aragón - Béarn Basins. Size of the letterings in 'Interpretación' column indicates relative volume of each cementing phase. "CV" denotes restricted occurrence at the Basque Basin.

de las fases luminiscentes podría explicarse por un descenso en la velocidad de precipitación que conllevaría a un aumento proporcional en el contenido en ambos cationes Fe^{2+} y Mn^{2+} , aproximándose a los límites de inhibición por el hierro. Sin embargo no hemos detectado una relación clara entre tamaño de los crisales y luminiscencia. Similar aumento proporcional en el contenido en ambos cationes en la calcita tendría un aumento en la interacción agua/roca en el medio Meyers, 1989).

Aunque es muy probable que la transición no luminiscente - luminiscente sea resultado de la interacción de varias variables, la disponibilidad de hierro y el descenso del Eh son las que, a nuestro juicio, desempeñan un papel más importante. Un descenso en el Eh produciría primero un incremento en el Mn^{2+} seguido por un incremento simultáneo de ambos cationes, Mn^{2+} e Fe^{2+} (Meyers, 1991). Esta parece ser la tendencia que mejor se adapta a la secuencia de cementos pérmicos. Las fa-

ses de luminiscencia moderada y mate se situarían todavía en la diagénesis temprana, aunque en los últimos estadios. Las condiciones de precipitación serían freáticas y progresivamente más reductoras. Toda la cementación registrada en los huecos de origen pedogenético o de exposición subaérea es anterior a la compactación intensa propia de un enterramiento profundo. Por ello, los cementos tardíos de calcita ferrosa no luminiscente son excepcionales, ya que la práctica totalidad de los huecos se han rellenado en las fases anteriores. Incluso es posible que estas fases tardías poco o nada luminiscentes constituyan el último estadio de la evolución en ambientes freáticos progresivamente más reductores durante la diagénesis temprana y no en condiciones de enterramiento profundo. Un modelo como el de Meyers (1989) que considera limitada la cantidad de Mn^{2+} disponible, de manera que se consume antes que el Fe^{2+} , explicaría el carácter más ferroso en las últimas fases precipitadas.

En condiciones adecuadas, la cementación es un proceso rápido a escala geológica. Así, por ejemplo las arenas litorales de la costa de Togo se han cementado con una compleja secuencia calcítica de cementos en tan solo 5000 años (Amieux et al., 1989). En el caso de depósitos carbonatados lacustres sometidos a pedogénesis, la cementación puede ser incluso más rápida dada la mayor intensidad de los procesos y la abundancia de carbonatos en el medio. Cementos carbonatados en sedimentos lacustres holocenos presentan tanto fases luminiscentes como no luminiscentes (Rosen y Coshell, 1992). En los depósitos pérmicos aquí tratados, la secuencia de cementación se completó durante los primeros estadios de la diagénesis temprana y por lo tanto refleja una evolución exclusivamente continental. Cuando la transgresión marina del Muschelkalk alcanzó los Pirineos Occidentales en el Triásico Medio (Ladiniense- Carniense; Lucas, 1985; Cassinis et al., 1992) la mayor parte de los cementos probablemente ya habían precipitado.

No existe una teoría consensuada sobre la génesis de los nódulos septariformes, pero la mayoría de los autores consideran estas estructuras como resultado de procesos de envejecimiento, agrietamiento y mineralización de geles (Brewer y Sleeman 1964 y referencias en Asso, 1991). Las septarias se han descrito en ambientes diagenéticos muy variados, incluyendo horizontes pedogenéticos, niveles ricos en materia orgánica, cineritas y discontinuidades sedimentarias (Albéniz et al., 1987). Similares ejemplos a los de la URS de la cuenca de Aragón - Béarn han sido estudiados en detalle en cuencas pérmicas del Pirineo catalán [Albéniz *et al.* (1987), Gisbert (1981) y Asso et al (1992)]. La hipótesis de la génesis de las septarias a partir de geles ha sido reforzada por la reproducción experimental en sustratos geliformes tanto de las redes de grietas como de las morfologías cristalinas (Asso, 1991). En el caso de las cuencas tardihercínicas pirenaicas orientales, todos los autores citados sitúan en la diagénesis temprana la formación de las septarias. Esta misma cronología es, en principio, aplicable a los ejemplos estudiados en la URS de la cuenca de Aragón - Béarn

La textura micrítica y la mineralogía de dolomita ferrosa del cuerpo de las septarias se interpreta como resultado de un proceso de dolomitización sinsedimentaria. En otro artículo (Valero Garcés y Gisbert, 1993) describimos la formación sinsedimentaria de dolomita en ambientes lacustres de la URS y procesos similares pueden invocarse en los ambientes de playa lutítica en las áreas distales de abanicos aluviales don-

de aparecen los niveles con septarias. El mosaico cristalino heterométrico de la dolomita de las primeras fases del relleno de las grietas sugiere precipitación en condiciones freáticas, que probablemente se inició inmediatamente después de la formación de las grietas. La composición no ferrosa de las dolomitas de la primera fase (CL amarilla) apunta a condiciones subóxicas. El elevado contenido en hierro de la segunda fase (CL roja) indica la precipitación en aguas reductoras que podrían evolucionar de las sindiagenéticas de la fase anterior o bien corresponder a las aguas de zonas freáticas más profundas conforme progresa el enterramiento. Los paleoacuíferos en los que precipitaron estos cementos dolomíticos serían de dimensiones reducidas (no más de algunos kms de extensión) a juzgar por su restricción a las facies lutíticas. Se trataría de acuíferos meteóricos superficiales, ligados a un ambiente sedimentario alcalino de playa lutítica. Finalmente, la calcita ferrosa no luminiscente se considera una fase tardía, independiente de la dinámica sinsedimentaria y ligada al enterramiento profundo.

Finalmente, la secuencia de cementación en las dolomías de la cuenca vasca es también singular por la presencia de cementos dolomíticos tempranos (Valero Garcés, 1992a y 1993b). Su restricción a una facies volumétricamente poco desarrollada es otro argumento a favor de la pequeña extensión de los acuíferos en estos medios continentales y de su íntima relación con la dinámica sedimentaria.

La Figura 11 resume la evolución de la cementación diagenética temprana en las litofacies pérmicas y sirve como modelo para acuíferos meteóricos ligados a lagos someros carbonatados en ambientes distales de abanicos aluviales.

VI.- CONCLUSIONES.

En las cuencas continentales tardihercínicas del Pirineo Occidental (Aragón - Béarn y País Vasco) se desarrollaron pequeños sistemas lacustres carbonatados someros y de bajo gradiente topográfico durante el Pérmico Medio-Superior. Estas litofacies carbonatadas lacustres presentan abundantes texturas y estructuras sedimentarias y diagenéticas producidas por repetidos ciclos de encharcamiento, exposición subaérea y pedogénesis. Como resultado de esta dinámica se generó una porosidad secundaria temprana que se rellenó fundamentalmente con cementos calcíticos.

Evolución sedimentaria y diagenética

Secuencia de cementación

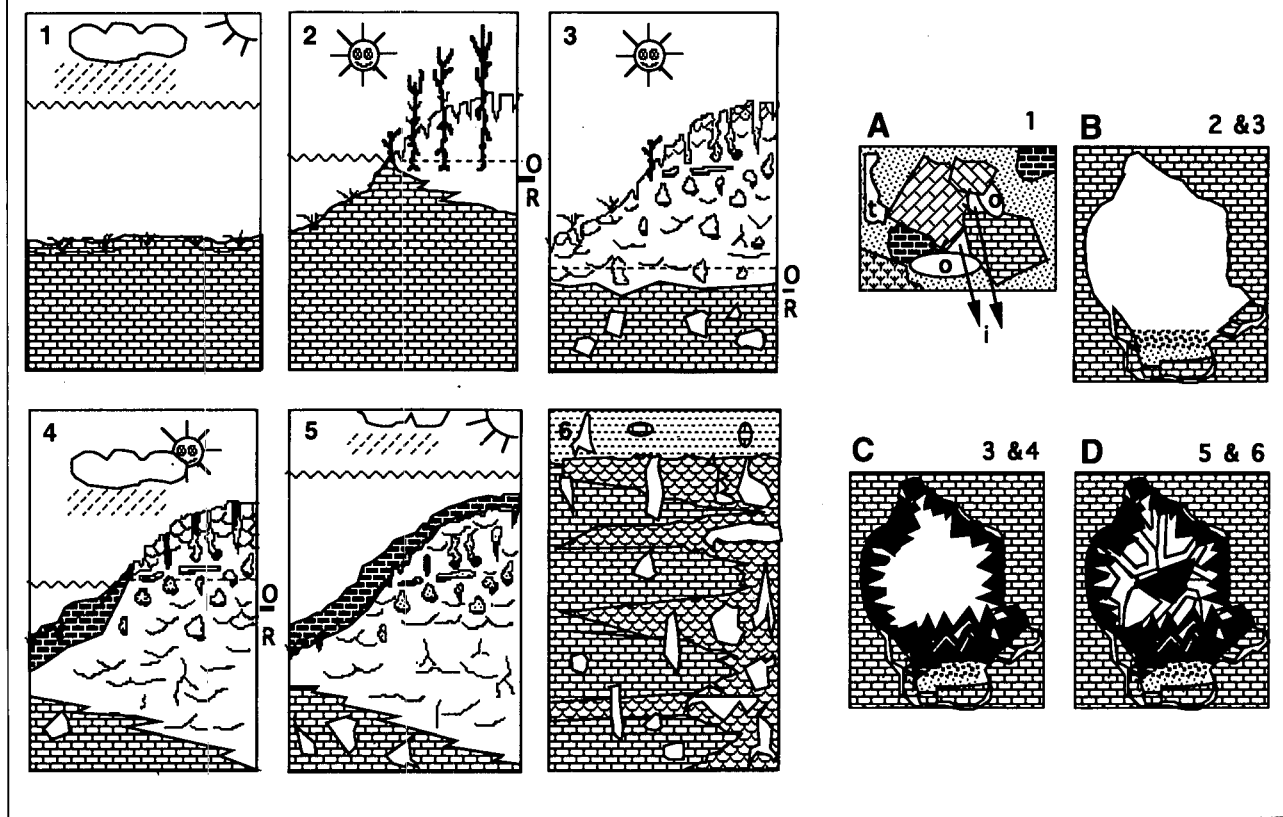


Figura 11.- Evolución de la cementación diagenética temprana en las cuencas lacustres pérmicas de los Pirineos. Las facies carbonatadas se depositaron durante los períodos de aguas altas en el lago (1). La porosidad primaria en estas facies se reduce a espacios intergranulares y los huecos internos de los ostrácodos (A). Conforme el nivel del lago descende, las áreas litorales son colonizadas por la vegetación y los sedimentos sufren exposición subaérea (2). La actividad radicular, los cambios en el nivel freático, y los procesos subaéreos y pedogenéticos producen una porosidad secundaria importante (3). Fragmentos de las paredes de los huecos y cristales calcíticos son erosionados por flujos vadoseos descendentes y depositados en la base de las cavidades (B). Los cementos no luminiscentes precipitaron en la zona vadosa y /o en los ambientes freáticos óxicos de los paleoacuíferos (C). Transcurridos varios ciclos, el nivel freático ascendió definitivamente colocando a la mayoría de las cavidades en las zonas freáticas reductoras del acuífero (4) donde precipitaron cementos calcíticos de luminiscencia brillante y mate que rellenan la mayoría de los huecos secundarios (D). Sólo algunas cavidades registran una fase tardía no luminiscente. El aumento del nivel del lago condujo a una nueva etapa de sedimentación lacustre sobre estas facies palustres (5). La repetición de estos ciclos es la responsable de la alternancia de facies con alta porosidad secundaria (debida a pedogénesis y exposición subaérea) y baja porosidad secundaria (6). Finalmente, la sedimentación lacustre acaba con la progradación de la llanura lútfica sobre el lago.

Legenda: línea punteada, nivel freático; O, ambiente oxidante; R, ambiente reductor; I, huecos intergranulares; O, ostrácodos; t, túbulos.

Figure 11.- Schematic evolution of early diagenetic carbonate cementation in the shallow and small Permian lacustrine basins in the Pyrenees. Carbonate sediments deposited in a small and shallow lake (1) during relatively high lake level. Primary porosity in these facies was restricted to intergranular voids and ostracode shells (A). As lake level progressively dropped, littoral areas were colonized by vegetation and sediments were exposed (2). Root activity, changes in water-table level, pedogenesis and subaerial exposure processes brought about a significant secondary porosity (3). Wall fragments and calcite crystals were eroded and transported into the cavities by downward vadose fluxes (B). Non luminescent calcite phases precipitated (C) within the vadose zone and the oxic zone of the paleoaquifers (phreatic environment). After several cycles, the water-table rose and most cavities situated in a phreatic and reducing environment (4) where bright and dull luminescent calcite cement precipitated and filled up most of the secondary vugs (D). Just a few cavities record a late non-luminescent phase. Increasing lake levels led to a new carbonate deposition over the palustrine facies (5). Repetition of these cycles caused the observed alternation of facies with high porosity (pedogenesis- and subaerial exposure- related) and low porosity (6). Lacustrine deposition eventually ended by transgression of the fine alluvial plain environments over the lake.

Key: dashed line, water-table level; O, oxic environment; R, reducing environment; I, intergranular voids; O, ostracode voids; t, tubules.

La secuencia de cementación más extendida se inicia con fragmentos de las paredes de las cavidades y cristales calcíticos depositados por flujos vadosos. Los primeros cementos son calcíticos no ferrosos, con texturas en empalizada. Presentan zonados de catodoluminiscencia (CL) concéntricos y cíclicos en los que predominan las zonas no luminiscentes. Los contenidos en Mn y Fe son bajos, del orden de los cientos de ppm. Se interpretan como precipitados en la zona vadosa o freática óxica de paleoacuíferos meteóricos. Las fases de cementación posteriores son de calcita no ferrosa en mosaicos esparíticos heterométricos y de luminiscencia brillante; las zonas de CL son más anchas y son frecuentes cristales de CL homogénea. El contenido en Mn es superior al del Fe, pero ambos son del orden de varios miles de ppm. Estos cementos se formaron en condiciones reductoras y ambientes freáticos en acuíferos meteóricos. Las últimas fases son de luminiscencia mate y ligeramente ferrosas y se consideran precipitados en condiciones progresivamente más reductoras. Los cementos dolomíticos se restringen a las dolomías de la cuenca del País Vasco y a nódulos septariformes de las litofacies de playa lutítica. Los cementos tardíos de calcita ferrosa no luminiscente ocurren sólo excepcionalmente.

La secuencia general de cementación no luminiscente - brillante - mate se interpreta como resultado del tránsito de condiciones más oxidantes en las zonas vadosas o freáticas superficiales, a condiciones progresivamente más reductoras en los niveles freáticos más profundos de acuíferos meteóricos. La repetición de similares secuencias en los distintos episodios lacustres de las cuencas de Aragón - Béarn y el País Vasco, la cronología temprana del relleno y la relación entre asociaciones de facies y secuencias de cementación sugiere que los paleoacuíferos en los que tuvo lugar la precipitación estaban ligados a la dinámica lacustre.

Las grietas de nódulos septariformes en playas lutíticas muestran secuencias de cementación diferentes a las de las litofacies carbonatadas lacustres. Los cementos tempranos son dolomíticos con luminiscencia amarillas y rojas brillantes que pasan a mates conforme aumenta el contenido en hierro. Estos cementos precipitarían en ambientes freáticos progresivamente más reductores. El relleno final de calcita ferrosa no luminiscente se interpreta como un precipitado tardío propio del enterramiento profundo. La presencia de esta secuencia de cementación diferenciada con respecto a las litofacies lacustres sugiere una cronología de la cementación más tardía para los rellenos de las septarias o independencia de los paleoacuíferos en los que precipitaron los cementos.

Nuestro estudio muestra una vez más que aunque los contenidos en Fe, Mn y la relación Fe/Mn desempeñan un papel esencial en el control de la CL en calcitas y dolomitas, no puede establecerse una relación cuantitativa entre estas variables y el tipo de luminiscencia. En los cementos calcíticos de la Unidad Roja Superior pueden establecerse las siguientes relaciones cualitativas entre CL y composición química:

- las calcitas no luminiscentes corresponden a calcitas ferrosas (> 8 % de hierro en peso) o calcitas con bajos contenidos en Mn²⁺ (< 100 ppm).
- las calcitas con luminiscencia amarilla anaranjada brillante cubren un rango desde 400 ppm hasta más del 3 % de Mn, siempre con valores de Mn significativamente superiores a los de Fe.
- las calcitas de luminiscencia anaranjada o marrón mate tienen contenidos en Fe y Mn muy variables, pero generalmente el hierro supera al manganeso.

Respecto al tipo de control que el contenido en magnesio ejerce sobre la luminiscencia, nuestros datos no son ni suficientes ni concluyentes para pronunciarse en uno u otro sentido. Sin embargo, la asociación de colores más amarillos y brillantes con incrementos en el contenido en magnesio tanto en calcitas como en dolomitas sugiere que podría desempeñar un papel intensificador de la CL.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MEC a través de una beca FPI para la realización de la tesis doctoral de B.L. Valero Garcés en el Departamento de Geología de la Universidad de Zaragoza y de una ayuda para Estancias de Corta Duración en el Extranjero dentro del Plan de Formación del Personal Investigador. Los autores quieren agradecer al personal técnico del 'Postgraduate Research Institute for Sedimentology' (P.R.I.S., University of Reading, Reino Unido) y al de los Servicios Técnicos de la Universitat de Barcelona (especialmente a Carmen Carulla y Ramón Fontarnau) su inestimable ayuda. Gracias especiales a Paul Wright que facilitó la estancia de B.L.V.G. en el P.R.I.S. y estimuló su interés en el estudio de la catodoluminiscencia en carbonatos. Francesc Calvet nos animó a ordenar las ideas sobre catodoluminiscencia y facilitó la preparación de este artículo. El manuscrito se benefició extraordinariamente de la revisión crítica de Conxita Taberner a quien

expresamos nuestra sincera gratitud. La redacción definitiva la completó B.L.V.G en Minneapolis con el soporte económico de una beca MEC/Fulbright y con el apoyo moral de los y las colegas del Limnological Research Center y de sus vecinos, Dorothea y Nick Moga.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, A. E. & SCHOFIELD K., 1983: Recent submarine aragonite, magnesian calcite, and hematite cements in a gravel from Islay, Scotland. *Jour. Sedim. Petr.* 53: 417-421.
- AHMAMOU, M. ; CONRAD, G. y PLAZIAT, J. C., 1989: Réinterprétation des conditions de dépôt des calcaires fluviatiles lacustres et palustres du bassin plio-quatenaire du Saïss de Fès (Maroc). *Méditerranée*, 68 (2-3): 41-44.
- ALBENIZ, M.A., GISBERT, J. y VALERO GARCÉS B. L., 1987: Septarian and cone in cone genesis by activity of microorganisms producing organic gels. 8th European Meeting IAS Tunis, Abstract Book: 206-207.
- AMIEUX, P., 1981: *La cathodoluminescence dans les roches sédimentaires. Applications sédimentologiques et diagénétiques*. Thèse Université Claude Bernard (Lyon V), 212 p.
- AMIEUX, P., 1982: La cathodoluminescence: méthode d'étude sédimentologique des carbonates. *Bull. des Centres Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*, 6: 437-483.
- AMIEUX, P., BERNIER, P., DALONGEVILLE, R. y MEDWECKI, V., 1989: Cathodoluminescence of carbonate-cemented Holocene beach-rock from the Togo coastline (West Africa): an approach to early diagenesis. *Sedimentary Geology*, 65: 261-272.
- ASSO, E., 1991: *Origen de septarias y cone in cone. Condiciones geológicas y reproducción experimental*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 231 p. (inérita).
- ASSO, E.; GISBERT AGUILAR, J. y VALERO GARCÉS, B. L., 1991: *El Estefaniense-Pérmico del Alto Aragón*. Instituto de Estudios Altoaragoneses, Huesca, 175 p. (microfilmado).
- ASSO, E.; GISBERT, J. y VALERO GARCÉS, B. L., 1992: Type septaria-cone in cone nodules in the Stephano-Permian of the Catalan Pyrenees: *Carbonates and Evaporites* 7 (2): 132-139.
- BIXEL, F. y LUCAS, C., 1983: Magmatisme tectonique et sédimentation dans les fosses stephano-permiens des Pyrénées occidentales. *Revue de Géographie Physique et Géologie Dynamique*, 24 (4): 329-342.
- BREWER, R. y SLEEMAN, J. R., 1964: Glaebules: their definition, classification and interpretation: *Jour. Soil Sci.*, 15: 66-78
- CARPENTER, A. B. y OGLESBY, T. W., 1976: A model for the formation of luminiscently zoned calcite cements and its implications. *Abstracts with Programs, Boulder, CO: Geological Society of America*, 8: 469-470.
- CASSINIS, G.; TOUTIN-MORIN, N. y VIRGILI, C., 1992: Permian and Triassic events in the continental domains of Mediterranean Europe. In: Sweet, W.C., Yang Zunyi, Dickins, J.M. y Yin Hongfu (eds.) *Permo-Triassic events in the eastern Tethys*, pp. 60-77, Cambridge, Cambridge University Press
- DALLONI, M., 1957: Sur un horizon marin fossilifère dans le grès rouge permien de la Neste d'Aure (Hautes Pyrénées). *C.R. somm. Société Géologique de France*, 109 - 110.
- DICKSON, T., 1990: Carbonate mineralogy and chemistry. In Tucker, M. y Wright, V. P. eds., *Carbonate Sedimentology*, pp. 284-313, Oxford, Blackwell.
- DONOVAN, R. N., 1975: Devonian lacustrine limestones at the margin of The Orcadian Basin, Scotland. *Jour. Geol. Soc. London*, 131: 489-510.
- DOROBEC, S. L., 1987: Petrography, geochemistry and origin of burial diagenetic facies, Siluro-Devonian Helderberg Group (carbonate groups), Central Appalachians. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 71: 492 - 514.
- DROMGROOLE, E. L. y WALTER, L. M., 1990: Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chemical Geology*, 81: 311-336.
- DUNHAM, R. J., 1962: Early vadose Silt in Townsend Mound (Reef), New Mexico. In: *Depositional environments in carbonate rocks*, pp.139-181, SEPM sp. p. 14, Tulsa
- FAIRCHILD, I. J., 1980: Stages in a Precambrian dolomitization, Scotland: cementing versus replacement textures. *Sedimentology*, 27: 631-650.
- FAIRCHILD, I. J., 1983: Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review. *Sedimentology*, 30: 579-583.
- FRANK, J. R., 1981: Dedolomitization in the Taum Sauk limestone (upper Cambrian), Southeast Missouri. *Jour. Sedim. Petrol.*, 51: 7-17.
- FRANK, J. R., CARPENTER, A. B. y OGLESBY, T. W., 1982: Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk limestone (upper Cambrian), southeast Missouri. *Jour. Sedim. Petrol.*, 52: 631-638.
- FREEMAN, T., 1971: Morphology and composition of an Ordovician vadose cement. *Nature*, 233: 133-134.
- FREYTET, P. y PLAZIAT, J.C., 1982: *Continental carbonate sedimentation and pedogenesis. Late Cretaceous and Tertiary of Southern France*. Contrib. Sediment., 12, 213 p.
- GISBERT, J., 1981: *Estudio geológico-petroológico del Estefaniense-Pérmico de la Sierra del Cadí. Diagenesis y Sedimentología*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 314 p. (inérita).
- GISBERT, J., 1984. Las molasas tardihercínicas del Pirineo. In: *Libro Jubilar de J.M. Rios*, v. II, pp. 168 - 186, Madrid, Instituto Geológico y Minero de España.

- GOLDSTEIN, R. H., 1991: Practical aspects of cement stratigraphy with illustration from the Pennsylvanian Limestone and sandstone, New Mexico and Kansas. In Barker, Ch.E. y Kopp, O.C., eds., *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, pp. 123-131, SEPM short course 25, Tulsa.
- GROVER, G. Jr. y READ, J. F., 1983: Paleoquifer and deep burial related cements defined by regional cathodoluminescent patterns, Middle Ordovician carbonates, Virginia. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 67: 1275-1303.
- JONES, B. y SMITH, D., 1988: Open and filled Karst features on The Cayman Islands: implications for the recognition of paleo-karst. *Can. J. Earth Sci.*, 25: 1277-1291.
- KAUFMANN, J.; CANDER, L. D.; DAMIELS, L. D. y MEYERS, W. J., 1988: Calcite cement stratigraphy and cementation history of the Burlington - Keokuk formation (Mississippian), Illinois and Missouri. *Jour. Sedim. Petrol.*, 58: 312-326.
- LONG, J. V. P. y AGRELL, S. O., 1965: The cathodo-luminescence of minerals in thin section. *Mineralogical Magazine*, 34: 318-326.
- LORENS, R. B., 1981: Sr, Cd, Mn²⁺ and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 553-561.
- LUCAS, C., 1985: *Le grès rouge du versant nord des Pyrénées. Essai sur la Géodynamique de dépôts continentaux du Permien et du Trias*. Tesis doctoral, Université de Toulouse, 269 p.
- LUCAS, C., 1989: Le Permien des Pyrenées. In: *Synthese géologique des bassins permien français*. pp. 139 - 150, Paris, Edition Bureau Recherche Géologique et Minière, Mem. 128.
- MACHEL, H. G., 1985: Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation. *Geosci. Can.*, 12: 139-147
- MACHEL, H. G. y BURTON, E. A., 1991: Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite and their implications for studies of carbonate diagenesis. In Barker, Ch.E. y Kopp, O.C., eds., *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, pp. 37-57, SEPM short course 25, Tulsa
- MACHEL, H.G., MASON, R.A., MARIANO, A. N. y MUCCI, A., 1991: Causes and measurements of luminescence in calcite and dolomite. In Barker, Ch.E. y Kopp, O.C., eds., *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, 9-25, SEPM short course 25, Tulsa
- MARSHALL, D. J., 1978: Suggested standards for the reporting of cathodoluminescence results. *Jour. Sedim. Petrol.*, 48: 651-653.
- MARSHALL, D. J., 1988: *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Unwin Hyman, Boston, 143 p.
- MARTIN, H. y ZEEGERS, H., 1969: Cathodo-luminescence et distribution du manganèse dans les calcaires et dolomites du Tournaisien supérieur au Sud de Dinant (Belgique). *C. R. Ac. Sc. Paris*, 269: 1922-1924.
- MASON, R.A., 1987: Ion microprobe analysis of trace elements in calcite with an application to the cathodoluminescence zonation of limestone cements from the Lower Carboniferous of South Wales, U.K. *Chem. Geol.*, 64: 209 - 224.
- MEDLIN, W. L., 1959: Thermoluminescent properties of calcite. *Jour. Chem. Physics*, 30: 451-458.
- MEDLIN, W. L., 1961: Thermoluminescence in dolomite. *Jour. Chem. Physics*, 34: 672-677.
- MEYERS, W. J., 1974: Carbonate cement stratigraphy of the lake valley Formation (Mississippian), Sacramento mountains, New Mexico. *Jour. Sedim. Petrol.*, 44: 837-861.
- MEYERS, W. J., 1978: Carbonate cements: their regional distribution and interpretation in Mississippian limestones of south western New Mexico. *Sedimentology*, 25: 371-400.
- MEYERS, W. J., 1989: Trace element and isotope geochemistry of zoned calcite cements. Lake Valley Formation (Mississippian, New Mexico): insights from water-rock interaction modelling. *Sedimentary Geology*, 65:355-370.
- MEYER, W.J., 1991: Calcite cement stratigraphy: an overview: In Barker, Ch.E. y Kopp, O.C., eds., *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, pp. 133-147, SEPM short course 25, Tulsa.
- MILLER, J. 1986: Facies relationships and diagenesis in Waulsortian mud-mounds from the Lower Carboniferous of Ireland and N. England. In: Schroeder, J.H., and Purser, B.H. (eds), *Reef diagenesis*: pp.311-335, New York, Springer - Verlag.
- MILLER, J., 1988: Microscopical techniques: I. Slices, slides, stains and peels. In: Tucker, M. ed., *Techniques in Sedimentology.*, pp. 86-107, Oxford, Blackwell.
- MIROUSE, R., 1966: *Recherches géologiques dans la partie occidentale de la zone primaire axiale des Pyrénées*. Memoir Carte Géologique de France, 451 p.
- MORSE, J.W. y BENDER, M., 1990: Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, 82: 265-277
- MUCCI, A., 1988: Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of pseudokunahorita. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1859 - 1868.
- MÜLLER, D., 1969: *Perm und Trias im valle del Baztan (Spanische Westpyrenäen)*. Dissertation, Fak. Natur. - Geisteswiss. T.U. Clausthal, 128 s., zahlr. Abb., Profiltaf. u. 2 geol. Karten, Clausthal - Zellerfeld, 129 p.
- PIERSON, B. J., 1981: The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. *Sedimentology*, 28: 601-610.
- PINGITORE, N. E., EASTMAN, M. P., SANDIDGE, M. ODEN, K. y FREIHA, B., 1988: The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study. *Mar. Chem.*, 25: 107-120.

- PLAZIAT, J.C. y FREYTET, P., 1978: Le pseudo-microkarst. un aspect particulier des paléopédogénèses développées sur les dépôts calcaires lacustres dans le Tertiaire du Languedoc. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 286: 1661-1664.
- REEDER, R.J., 1991: An overview of zoning in carbonate minerals. In Barker, Ch. E. y Kopp, O. C., eds., *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, pp. 77-81, SEPM short course 25, Tulsa.
- REEDER, R. J., FAGIOLI, R. O. y MEYERS, W. J., 1990: Oscillatory zoning of Mn in solution - grown calcite crystals. *Earth Science Reviews*, 29: 39-46.
- REEDER, R. J. y PROSKY, J. L., 1986: Composition sector zoning in dolomite. *Jour. Sedim. Petrol.*, 56: 237-247.
- ROSEN, M. R. y COSHELL, L., 1992: A new location of Holocene dolomite formation, Lake Hayward, Western Australia. *Sedimentology*, 39: 161-166.
- SOMMER, S. E., 1972: Cathodoluminescence of carbonates: 1 - Characterization of cathodo-luminescence from carbonate solid solutions. 2 - Geological applications. *Chemical Geol.*, 9: 257-273 y 275-284.
- TEN HAVE, T. y HEIJNEN, W. J., 1985: Cathodoluminescence activation in carbonate rocks: an experimental approach. *Geologie en Mijnbouw*, 64: 297-310.
- VALERO GARCÉS, B. L., 1992 a: Litofacies carbonatadas lacustres someras en el Pérmico del macizo de Les Aldudes (Cuenca Vasca, Pirineos Occidentales). In: Cabrera Ll. y Anadón, P. (ed). *Simposio Sedimentacion Lacustre*, III Congreso Geológico de España, t. 1. p: 158 - 168.
- VALERO GARCÉS, B. L., 1992 b: *Los sistemas lacustres carbonatados del Stephaniense y pérmico en el Pirineo Central y Occidental*. Instituto de Estudios Altoaragoneses, Huesca, 420 p. (microfilmado).
- VALERO GARCÉS, B. L., 1993 a (en prensa): Carbonate lacustrine episodes in the continental Permian Aragón - Bearn Basin (Western Pyrenees). In: Gierlowski - Kordesch, E., & Kelts, K. (eds). *Global Geological Record of lake Basins*. Volume 1. Cambridge University Press. Cambridge.
- VALERO GARCÉS, B.L., 1993 b (en prensa): The Permian lacustrine basque basin (Western Pyrenees): an example for high environmental variability in small and shallow carbonate lakes developed in closed systems. In: Gierlowski - Kordesch, E., & Kelts, K. (eds). *Global Geological Record of lake Basins*. Volume 1. Cambridge University Press. Cambridge.
- VALERO GARCÉS, B.L. y GISBERT AGUILAR, J., 1992: Shallow carbonate lacustrine facies models in the Permian of the Aragón - Bearn basin (Western Spanish-French Pyrenees): *Carbonates and Evaporites*, 7 (2).
- VALERO GARCÉS, B. L. y GISBERT AGUILAR, J., 1993 (en prensa): Permian saline lakes in the Aragón - Béarn Basin (Western Pyrenees). In: Renaut, R. & Last B. (eds) *Sedimentology and geochemistry of ancient and modern saline lakes*. Special Publication S.P.M.E, nº 50. Tulsa.
- VAUDOUR, J. ; VERRECCHIA, E. y FREYTET, P., 1989: Étude de crôutes calcaires complexes des environs de Madrid. *Méditerranée* 68, (2-3): 61-73.
- WRIGHT, V.P., 1990: Lacustrine carbonates. In: Tucker, M.E. y Wright V.P. (eds) *Carbonate Sedimentology*: pp. 164-190, Oxford, Blackwell.