Estudios geol., 46: 57-64 (1990)

LOS CARBONATOS MARINOS APTIENSES DEL ANTICLINAL DE SANTILLANA DEL MAR, CANTABRIA: PROCESOS DIAGENETICOS Y SU RELACION CON LOS CONTENIDOS EN SR, FE Y MN

M. Bustillo * y R. Fort **

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio de los contenidos en Sr, Fe y Mn en los carbonatos del Cretácico inferior del anticlinal de Santillana del Mar, Cantabria. Las rocas carbonáticas estudiadas incluyen calizas, dolomías y dolomías dedolomitizadas. Las calizas están constituidas por packstones de orbitolinas. Las dolomías son mosaicos de cristales con tamaños que oscilan entre 50 micras y 200 micras, habiendo destruido la diagénesis casi todas las texturas primarias. Unicamente se observan algunos fantasmas de orbitolinas. Los valores medios obtenidos para el Sr, Fe y Mn en las calizas, son 216 ppm, 605 ppm y 33 ppm, respectivamente. Para las dolomías estos valores son de 48 ppm, 9.740 ppm y 165 ppm, respectivamente y, por último, en las dolomías dedolomitizadas los contenidos medios presentes para el Sr, Fe y Mn son de 15 ppm, 12.202 ppm y 202 ppm. Estos valores concuerdan con hipótesis previas acerca de una dolomitización por procesos diagenéticos tardíos y una dedolomitización en un ambiente de aguas meteóricas. Aunque los contenidos en Sr pueden ser útiles para estudiar la diagénesis de carbonatos, las relaciones Sr/Fe y Sr/Mn revelan más claramente los diferentes procesos diagenéticos que tienen lugar en las rocas carbonáticas.

Palabras clave: *Elementos traza, carbonatos, diagénesis, Cantabria.*

ABSTRACT

Strontium, Fe, and Mn are reported for lower Cretaceous carbonate rocks from Santillana del Mar anticline, Cantabria. The carbonate rocks studied in this work include limestones, dolostones, and dedolomitized dolostones. The limestones are packstones composed of orbitolinid debris. The dolostones consist of geometric hypidiotopic mosaics with crystals ranging from 50 μm up to 200 μm, diagenesis having obliterated almost all primary textures. Only some orbitolinid ghosts are present. Mean values obtained for Sr, Fe, and Mn contents in limestones are 216 ppm, 605 ppm, and 33 ppm, respectively. For dolostones, these values are 48 ppm, 9.740 ppm, and 165 pp, respectively. Finally, mean values for Sr, Fe and Mn in dedolomitized dolostones are 15 ppm, 12.202 ppm, and 202 ppm, respectively. These values are agreed with previous hypothesis about dolomitization by late diagenetic processes and dedolomitization in a meteoric environment. Although Sr contents can be a useful tool in limestones diagenesis, Sr/Fe and Sr/Mn ratios reveal more clearly the different diagenetic processes wich take place in carbonate rocks.

Key words: *Trace elements, Carbonate rocks, diagenesis, Cantabria.*

Introducción y objetivos

Son numerosos los trabajos en los cuales se utiliza el estudio de elementos traza para conocer tanto el ámbito de sedimentación como el ambiente diagenético de los sedimentos y rocas carbonáticas. Aunque teóricamente son muchos los elementos traza que pueden ser utilizados, en la realidad y por diversas razones (presencia de elementos traza en aguas de formación, coeficientes de distribución involucra-

* Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. Universidad Complutense. 28040 Madrid.
** Instituto de Geología Económica. CSIC. Facultad de Geología. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

dos, etc.), los estudios desde hace varias décadas se centran en determinados elementos traza y/o minoritarios, siendo el estroncio el más importante de ellos. Los trabajos, entre otros, de Kulp *et al.* (1952), Shirmohammadi y Shearman (1966), Kinsman (1969), Veizer *et al.* (1971), Wigley (1973), Veizer y Demovic (1974), Al-Hashimi (1976), Morrow y Mayers (1978), Jorgensen (1981), Baker *et al.* (1982), y Wagner *et al.* (1985), utilizan este elemento como indicador de los procesos diagenéticos sufridos por los sedimentos y rocas carbonáticas. El objetivo del presente trabajo se centra en conocer las relaciones Sr/Fe y Sr/Mn en determinadas facies carbonáticas aptienses que afloran en el anticlinal de Santillana del Mar, Cantabria, y establecer la correlación existente entre dichos índices y los procesos diagenéticos presentes en los materiales estudiados. Esta línea de investigación, llevada a cabo por los autores de este trabajo (Bustillo, 1985; Bustillo y Fort, 1985; Bustillo y Fort, 1986) resulta de gran interés en el estudio de las dolomías, dada la complejidad que presentan estos materiales, sobre todo en cuanto a sus aspectos genéticos se refiere.

Encuadre geológico

La zona de estudio se localiza en la parte noroccidental de la Cuenca Vascocantábrica (fig. 1), formada por materiales mesozoicos y terciarios plegados por la orogenia alpina. Todas las muestras obtenidas, excepto las de Reocín, se ubican en el anticlinal de Santillana del Mar, el cual presenta una dirección NNE-SSO con buzamientos relativamente suaves (30°) y una ligera vergencia hacia el norte, discurriendo, aproximadamente, desde Suances hasta las cercanías de Comillas. El núcleo aflorante está fuertemente tectonizado por la intrusión de un Trías diapírico que produce, localmente, inversiones en la serie estratigráfica. Este anticlinal forma parte de un conjunto de estructuras, todas ellas con direcciones similares, originadas durante el plegamiento alpino. Los materiales más antiguos que afloran, además del Trías diapírico, son las areniscas y arcillas en facies Weald, sobre las que se disponen, de forma concordante, un paquete de calizas de espesor muy variable (en zona más al oeste llegan a desaparecer) que hacia techo pasan a un nivel blando constituido por arenas y arcillas, teniendo el conjunto calizas-arenas y arcillas una edad Bedouliense. Superiormente aparece, también en concordancia, un conjunto de calizas y dolomías de edad aptiense que constituyen el centro de nuestro estudio. Por último y con sucesivos contactos concordantes aflora una sucesión de materiales detríticos y carbonáticos que culminan con las margas del Turoniense. Localmente también pueden presentarse materiales cuaternarios discordantes.

A unos 10 km al SE de este anticlinal, y a través de un contacto por falla, aflora el yacimiento de Reocín. En esta zona afloran materiales que incluyen desde las facies Weald hasta las calcarenitas del Cenomaniense medio-superior. Las muestras tomadas lo fueron en materiales de edad y características semejantes a los existentes en el anticlinal de Santillana del Mar.

Las muestras estudiadas, se localizan dentro del denominado por Rat (1959) Complejo Urgoniano, constituido por una alternancia de rocas detríticas y rocas carbonáticas de edad aptiense-albiense. A su vez, García-Mondéjar y Pascal (1978) muestran la existencia de cuatro secuencias deposicionales en el Complejo Urgoniano, siendo el tramo calcáreo de la segunda secuencia deposicional el que sufre los procesos de dolomitización y, por lo tanto, el centro de nuestro estudio.

Metodología

Se tomaron un total de 20 muestras repartidas entre los tres grupos de materiales carbonáticos a estudiar. La situación geográfica de las estaciones de muestreo queda establecida en la figura 1 (Hoyo Alto, Bustablado, La Emilia, Punta Calderón y Reocín). En cada estación se levantó una columna estratigráfica que, en síntesis, estaba constituida por unas calizas inferiores, un tramo intermedio de carácter dolomítico y un tramo superior de nuevo de carácter calcáreo. Las muestras pertenecientes a los grupos de las calizas y las dolomías fueron tomadas en las zonas próximas al contacto calizas inferiores-dolomías. Por su parte, la distribución de las muestras correspondientes a las calizas de dedolomitización es más irregular, pues el objetivo básico del muestreo, en este caso, era la obtención de dolomías totalmente dedolomitizadas.

De cada muestra se obtuvo una pastilla para el estudio petrográfico por lámina delgada y de esa misma pastilla se tomó la submuestra para el análisis geoquímico, de tal forma que existiese una relación lo más exacta posible entre la microfacies y el análisis químico. La submuestra fue reducida a polvo y tamizada a 40 micras y posteriormente atacada con ácido acético al 25 % (v/v), durante 12 horas y temperatura ambiental para las calizas y el mismo tiempo a 60° C para las dolomías. Esta metodología, propuesta por Barber (1974), asegura que no se ataque la fracción no carboná-

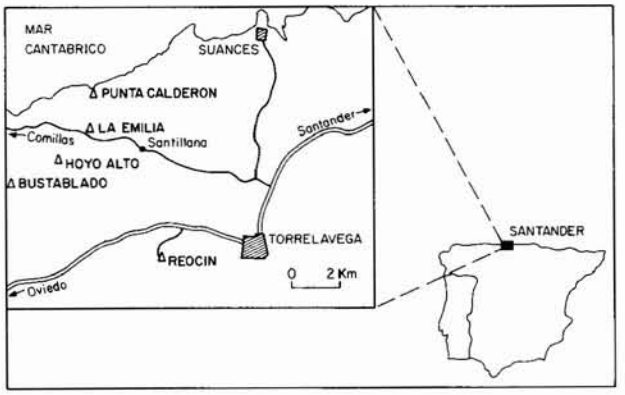

Fig. 1.—Situación geográfica de la zona estudiada.

tica y, por tanto, se evita la posible contaminación geoquímica de los carbonatos. Por Difracción de Rayos X se comprobó que dicha fracción no carbonática estaba constituida esencialmente por arcillas y cuarzo, en proporciones variables según la muestra. Los análisis de Sr, Fe y Mn fueron llevados a cabo por Absorción Atómica, con llama de óxido nitroso para el estroncio y de acetileno para el Fe y Mn. La precisión de los análisis, para un nivel de confianza del 95 % y tras 30 análisis en la misma muestra fue: Sr = 10,2 %, Fe = 8,2 % y Mn = 6,1 %. Por último, el contenido final fue recalculado al 100 % de fracción carbonática en función de la cantidad de residuo insoluble presente en cada muestra, lo que permite el estudio comparativo entre las diversas muestras.

Descripción de los materiales estudiados y procesos diagenéticos

Las muestras estudiadas pueden incluirse en tres grupos bien definidos: calizas, dolomías y calizas de dedolomitización. Las calizas están constituidas por abundantes orbitolinas (fig. 2), fósil éste sobre el que se estableció la secuencia evolutiva de los procesos diagenéticos, en una matriz micrítica con incipientes procesos de recristalización (biomicruditas). El contenido en orbitolinas, calculado tras sucesivos contajes en láminas delgadas, oscila entre el 83 % y el 94 %, lo que asegura que la influencia geoquímica de la matriz micrítica puede considerarse prácticamente despreciable. Estas microfacies, dentro de un contexto general, han sido consideradas por Bustillo (1985) como indicativas de un medio de plataforma relativamente restringido y con movilización escasa de sedimentos por corrientes.

Las dolomías están formadas por mosaicos de cristales de dolomita de tamaño variable (entre 50 y 200 micras) y de carácter subeuhedral, presentando abundantes fantasmas de orbitolinas (fig. 3), lo que permite clasificarlas como biodolomías o dolomías porfirotópicas hipidiotópicas (Friedman, 1965). Su génesis es compleja, aunque las características de las microfacies de las calizas y dolomías indican claramente que éstas se han formado por procesos de dolomitización, probablemente en un estadio diagenético avanzado (Bustillo y Fort, 1986), de las calizas precursoras.

Por último, las calizas de dedolomitización están constituidas por mosaicos de cristales de calcita de tamaño y hábito semejantes a las dolomías (fig. 4). Por correlación con otras muestras que presentaban incipientes procesos de dedolomitización, se puede deducir que se han formado por dedolomitización centrífuga y/o centrípeta en un ambiente telogenético por acción de aguas meteóricas (Bustillo, 1984).

En la figura 5 se muestra una representación gráfica de los distintos procesos diagenéticos en los materiales estudiados que, en síntesis serían los siguientes:

Fig. 2.—Packstone de orbitolinas. N // × 30.

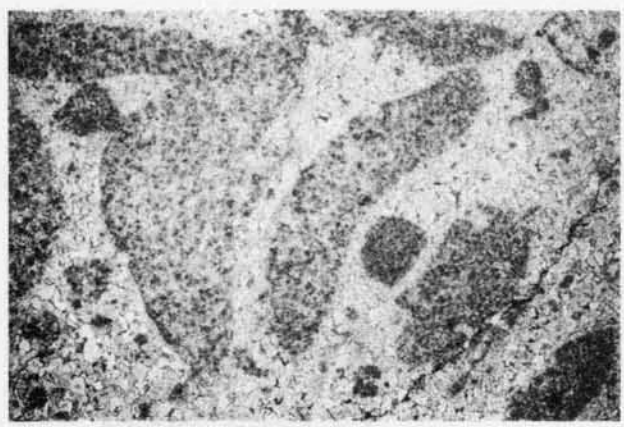

Fig. 3.—Mosaico de cristales de dolomita con fantasmas de orbitolinas. N // × 30.

1. Después de la acumulación de orbitolinas en el medio de sedimentación (A), se produciría la estabilización mineralógica tanto de éstas como de la micrita acompañante, con transformación de todas las fases mineralógicas a dLMC (calcita de bajo contenido en magnesio de origen diagenético) e incipiente recristalización de la matriz.
2. Dolomitización de las facies calcáreas con pérdida parcial de la textura deposicional, quedando únicamente como indicadores de la textura primaria los fantasmas de orbitolina (C).
3. Dedolomitazión de las dolomías, con destrucción probable de toda textura previa (D).

De acuerdo con esta secuencia diagenética y puesto que las diferentes facies están íntimamente rela-

Fig. 4.—Calcita de dedolomitización. N // × 30.

cionadas entre sí, resulta de gran interés conocer la evolución geoquímica de los elementos traza y su interconexión con los procesos diagenéticos.

Resultados geoquímicos y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis del estroncio, hierro y manganeso. Se puede observar que los contenidos en Sr son claramente diferentes en los distintos grupos de materiales, con valores medios de 216 ppm, 48 ppm y 15 ppm en las calizas, dolomías y calizas de dedolomitización, respectivamente. Estos valores pueden encuadrarse dentro de los rangos comunes de variación para este tipo de materiales (Turekian y Kulp, 1956; Chester, 1965; Kinsman, 1969; Al-Hashimi, 1976), observándose una notable disminución de los contenidos con la evolución diagenética (Bustillo y Fort, 1986). Este hecho resulta frecuente y es el resultado, básicamente, de los bajos valores del coeficiente de distribución (D) que posee el estroncio. Jacobson y Usdowski (1976) presentan un valor de D

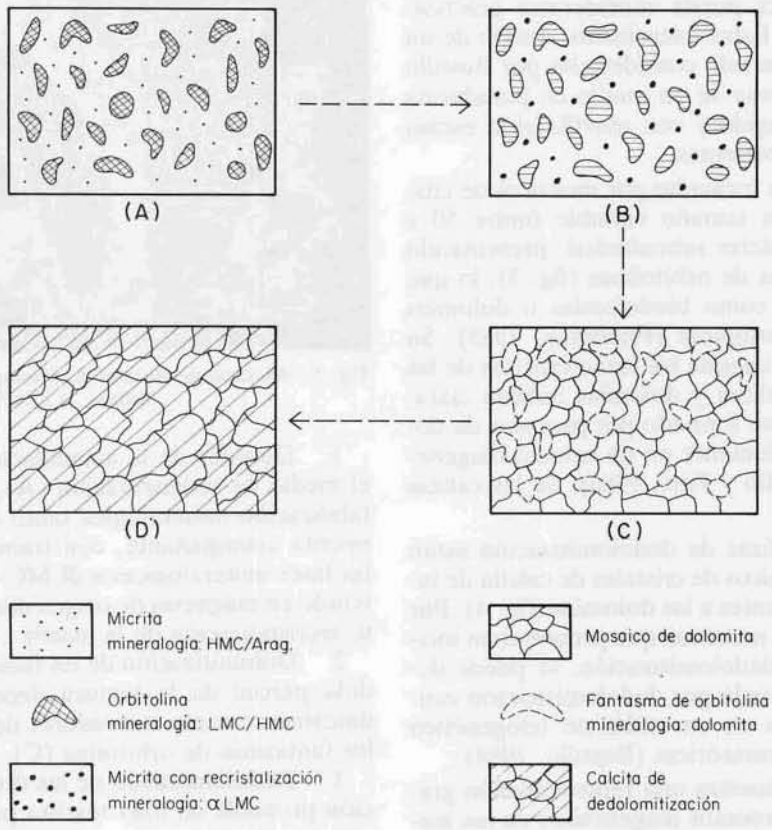

Fig. 5.—Esquema de los procesos diagenéticos presentes en los materiales estudiados.

Tabla 1.—**Contenidos en Sr, Fe y Mn en los materiales estudiados.**

Muestra	Localidad	Litología	Sr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppM)
HA-1-1	Hoyo Alto	Caliza	180	521	21
HA-1-3	Hoyo Alto	Caliza	254	936	30
HA-1-46	Hoyo Alto	Caliza	313	1.243	41
HA-3-1	Hoyo Alto	Caliza	166	782	28
BB-1-2	Bustablado	Caliza	240	470	39
BB-1-4	Bustablado	Caliza	167	296	40
BB-1-5	Bustablado	Caliza	261	322	36
BB-1-6	Bustablado	Caliza	147	271	28
E-1-6	La Emilia	Dolomía	50	7.580	133
E-1-8	La Emilia	Dolomía	42	12.780	261
HA-1-12	Hoyo Alto	Dolomía	58	10.200	139
HA-1-41	Hoyo Alto	Dolomía	57	9.420	141
HA-1-42	Hoyo Alto	Dolomía	38	12.100	220
R-1-15	Reocín	Dolomía	42	6.360	94
R-1-5	Reocín	Cal. Dedol.	11	15.800	241
R-1-21	Reocín	Cal. Dedol.	19	10.040	140
BB-1-29	Bustablado	Cal. Dedol.	11	13.710	164
E-1-11	La Emilia	Cal. Dedol.	10	13.210	281
PC-1-35	Punta Calderón	Cal. Dedol.	19	9.090	202
PC-1-38	Punta Calderón	Cal. Dedol.	22	11.360	183

de 0,025 para la dolomitización. En cuanto a la estabilización de la fase mineralógica de las orbitolinas (LMC/HMC) en calcita de bajo contenido en magnesio de origen diagenético (dLMC), es difícil establecer pautas muy concretas, ya que no es posible saber el contenido original de estroncio en las orbitolinas. No obstante, utilizando los datos de Milliman (1974) por comparación con otros foraminíferos bentónicos, se puede establecer un valor que oscila entre 1.500 ppm y 2.000 ppm de estroncio en las orbitolinas. De acuerdo con este dato, el contenido medio que presentan las orbitolinas ya estabilizadas en dLMC (216 ppm), con un coeficiente de distribución próximo a 0,05, que es el ofrecido por Baker *et al.* (1982), sería el resultado de una transformación mineralógica en un ambiente en el cual las aguas causantes de dicha transformación tendrían un carácter meteórico.

Más difícil aún resulta estudiar la evolución del estroncio con la dedolomitización, dada la ausencia de valores para el coeficiente de distribución en la transformación dolomita-calcita (Veizer, 1983). Sin embargo, el hecho de que se produzca una notable disminución en sus contenidos (48 ppm-15 ppm) entra dentro del comportamiento general del estroncio con la diagénesis, tal como se comentó anteriormente. Si se calcula el valor de D a partir de los datos obtenidos y considerando que la transformación dolomita-calcita tiene lugar por acción de las aguas meteóricas en la telogénesis (aspecto éste muy común para la mayoría de las dedolomitizaciones), suponiendo un sistema diagenético básicamente abierto, obtenemos un valor de 0,035, valor éste que, en cualquier caso, es muy semejante al ofrecido por diversos autores (Holland *et al.*, 1964; Kinsman y Holland, 1969; Kitano *et al.*, 1971; Katz *et al.*, 1972; Ichikuni, 1973; Lorens, 1981) en las transformaciones mineralógicas de las fases carbonatadas (0,05 en la transformación aragonito-dLMC y/o HMC-dLMC y 0,03 para el paso de LMC a dLMC).

En relación al hierro, los contenidos medios para las calizas, dolomías y calizas de dedolomitización son de 605 ppm, 9.740 ppm y 12.202 ppm, respectivamente. Estos valores son parecidos a los presentados por diversos autores para materiales semejantes (Land *et al.*, 1975; M'Rabet, 1981; Churnet *et al.*, 1982), observándose un notable aumento de los contenidos con la diagénesis. Esta evolución del hierro es de esperar, ya que los coeficientes de distribución para este elemento son siempre muy superiores a la unidad (Veizer, 1983). No obstante, no se pueden establecer evoluciones concretas dada la ausencia de valores exactos en la bibliografía. Así, para la estabilización mineralógica de las orbitolinas, el contenido inicial de éstas puede oscilar entre trazas y 4.750 ppm (Milliman, 1974) y los coeficientes de distribución entre 1 y 20 (Veizer, 1974; Richter y Fuchtbauer, 1978). Con estos valores no se puede concretar, evidentemente, la evolución del hierro en la estabilización LMC/HMC-dLMC de las orbitolinas.

La situación es similar para las transformaciones calcita-dolomita y dolomita-calcita, incluso en estos casos ni tan siquiera existen rangos de variación para el coeficiente de distribución (Veizer, 1983). Sin em-

bargo, hay un aspecto interesante de comentar y está en relación con el carácter de las aguas que causaron la dolomitización. Estas, en función del ambiente de dolomitización que consideremos, tendrían una composición que oscilaría entre marinas (para dolomitizaciones penecontemporáneas) y diagenéticas (para dolomitizaciones en una diagénesis más o menos avanzada). Sus relaciones Fe/Ca estarían comprendidas entre 10^{-5}-10^{-6} para las primeras y 10^{-2}-10^{-3} en las segundas (Veizer, 1983). Si de acuerdo con esta composición de las soluciones dolomitizantes calculamos los coeficientes de distribución, tendríamos valores de 2.000-20.000 en el primer caso y 2-20 en el segundo. Aunque como se comentó anteriormente, no existen datos concretos del coeficiente de distribución en la transformación calcita-dolomita, los órdenes de magnitud de éste, supuesta una dolomitización diagenética avanzada (2-20), concuerda más exactamente con los existentes en la bibliografía para transformaciones aragonito-calcita y precipitación directa de aragonito (1-20).

Así pues, los datos obtenidos para el hierro en las dolomías indican que, probablemente, la dolomitización tuvo lugar en un ambiente diagenético claramente alejado del medio de sedimentación. El conocer exactamente la composición de las soluciones dolomitizantes no es posible, dado que la diferencia en las relaciones Fe/Ca entre diferentes tipos de aguas diagenéticas (por ejemplo, soluciones derivadas de la cuenca o salmueras de origen petrolífero) no es lo suficientemente grande (10^{-2} y 10^{-3}, respectivamente).

Los contenidos en manganeso en los diferentes tipos de materiales presentan una pauta de comportamiento semejante a la del hierro, es decir, un aumento en los contenidos con la diagénesis, siendo los valores medios de 33 ppm, 165 ppm y 202 ppm en las calizas, dolomías y dolomías dedolomitizadas, respectivamente. También estos datos entran dentro del rango de variación frecuente para estos materiales (Veizer y Demovic, 1973; Bencini y Turi, 1974; Churnet y Misra, 1981). Al igual que sucedía con el estroncio y hierro, el contenido inicial en Mn de las orbitolinas es muy variable (2-80 ppm según Milliman, 1974) y los coeficientes de distribución para la transformación LMC/HMC-dLMC de nuevo presentan una gran oscilación (15 a 30 según Michard, 1968; Ichikuni, 1973; Lorens, 1981). Tampoco es posible, por las mismas razones que en el caso del hierro, establecer la evolución exacta del manganeso en las transformaciones calcita-dolomita y dolomita-calcita, aunque de igual forma que anteriormente, se puede estudiar una aproximación a la composición de las soluciones dolomitizantes. Si consideramos una dolomitización por aguas marinas obtendríamos coeficientes de distribución del orden de 3.000 mientras que si estas soluciones fuesen diagenéticas el valor de D oscilaría alrededor de 3. Aunque este último valor se aleja del orden de magnitud citado antes (15-30), es mucho más cercano que si consideramos el originado por las soluciones dolomitizantes penecontemporáneas (3.000). Así pues, los contenidos en Mn en las dolomías también favorecen, aunque no de forma tan concluyente, un ambiente de dolomitización en una diagénesis avanzada.

Por último, la evolución del hierro y manganeso con la dedolomitización resulta coherente con su posible origen por aguas meteóricas. Aunque este tipo de aguas presenta bajos contenidos en ambos elementos, el hecho de que la fase mineralógica de partida (dolomita) posea notables valores en Fe y Mn y que los coeficientes de distribución sean muy superiores a la unidad, explica la existencia de un ligero enriquecimiento en Fe y Mn con la dedolomitización.

Los índices Sr/Fe y Sr/Mn: Correlación con los procesos diagenéticos

Como se ha visto anteriormente, los procesos de dolomitización y dedolomitización llevan consigo una disminución en los contenidos en estroncio, así como un aumento en los de hierro y manganeso (este aumento es más notable en la dolomitización). Debido a ello, la combinación de estas variaciones, expresada en forma de relaciones Sr/Fe y Sr/Mn, hace que la situación de las muestras estudiadas en un gráfico log Sr/Fe-log Sr/Mn (fig. 6) sea sumamente importante a la hora de diferenciar los diversos grupos de materiales. De esta forma, una muestra de dudosa caracterización por su microfacies (por ejemplo, un mosaico de cristales de calcita cuyo origen puede ser, en general, por recristalización o por dolomitización y posterior dedolomitización), podría incluirse en el gráfico y definir así, en base a sus relaciones Sr/Fe y Sr/Mn, su origen concreto.

Estos mismos índices, expresados en forma molar y logarítmica, permiten estudiar la posible evolución diagenética de acuerdo con los dos posibles ambientes de dolomitización comentados en el apartado anterior (dolomitización penecontemporánea por aguas marinas en una diagénesis muy temprana y dolomitización por soluciones derivadas de la cuenca en una diagénesis más o menos avanzada). En la figura 7 se representan estas dos posibilidades junto con los valores medios de las rocas estudiadas. Hay que hacer constar que para la obtención de los puntos correspondientes a las dolomías resultantes de los dos ambientes de dolomitización, sus calizas de dedolomitización, así como el punto previo que sitúa la posición de las orbitolinas, se han tomado valores medios para las aguas de formación y los coeficientes de distribución, dada la ausencia de valores concretos y

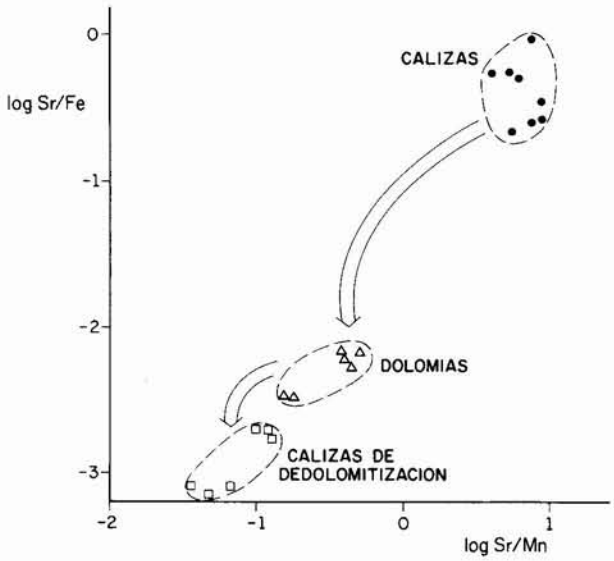

Fig. 6.—Situación de las muestras en función de sus contenidos en Sr, Fe y Mn.

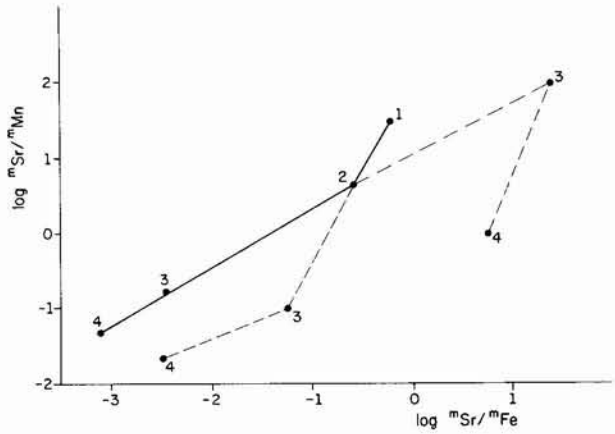

Fig. 7.—Estudio comparativo, en función de las relaciones molares medias Sr/Fe y Sr/Mn, entre la evolución obtenida en las muestras analizadas (trazo continuo), la evolución correspondiente a una teórica dolomitización en un ambiente diagenético avanzado (trazo discontinuo) y la relativa a una dolomitización penecontemporánea por aguas de derivación marina (trazo punto-raya). 1: Posición teórica de las orbitolinas primitivas; 2: Calizas; 3: Dolomías; y 4: Caliza de dedolomitización.

sí de rangos de variación (Veizer, 1983). Como se puede observar, los valores medios obtenidos se acercan a lo que sería una teórica dolomitización por aguas derivadas de la cuenca, mientras que la posición del otro ambiente de dolomitización queda claramente alejada. Este hecho reafirma aún más la hipótesis propuesta anteriormente de que las dolomías se han originado en un ambiente diagenético avanzado. En este sentido, la posición de las calizas de dedolomitización, que en un principio no poseían gran importancia a la hora de establecer la posible dolomitización previa, resulta también esclarecedora, ya que éstas, en función del modelo elegido, generan relaciones molares Sr/Fe y Sr/Mn muy diferentes.

Conclusiones

Del presente estudio se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Las muestras estudiadas incluyen un grupo de materiales en los cuales los procesos diagenéticos existentes son: estabilización mineralógica del componente fosilífero principal de las calizas (orbitolinas) con paso de HMC/LMC a dLMC; dolomitización con pérdida parcial de la textura deposicional y dedolomitización de las dolomías con destrucción de toda textura previa.

2. Los contenidos en estroncio, hierro y manganeso siguen unas pautas concretas asociadas a la evolución diagenética. Estas pautas son: disminución progresiva de los contenidos en Sr y aumento en los de Fe y Mn, siendo este aumento más patente con el proceso de dolomitización.

3. La evolución del hierro y manganeso permite establecer que las soluciones dolomitizantes, posiblemente, se originaron en una diagénesis avanzada, siendo difícil poder ubicarlas en un ambiente penecontemporáneo relacionado con aguas marinas.

4. Las relaciones Sr/Fe y Sr/Mn indican que la evolución seguida por las muestras estudiadas se acerca notablemente a la que sería de esperar si la dolomitización se produjese en un ambiente claramente diagenético, mientras que la dolomitización por aguas marinas genera una evolución muy diferente en sus relaciones Sr/Fe y Sr/Mn a la obtenida en el presente estudio.

Referencias

Al-Hashimi, W. S. (1976). Significance of strontium distribution in some carbonate rocks in the Carboniferous of Northumberland, England. *J. Sed. Petrol.*, 46, 369-376.

Baker, P. A.; Gieskes, J. M., y Elderfield, H. (1982). Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments —evidence from Sr/Ca ratios and intersticial dissolved Sr2+ data. *J. Sed. Petrol.*, 52, 71-82.

Barber, C. (1974). Major and trace element associations in limestones and dolomites. *Chem. Geol.*, 14, 273-280.

Bencini, A., y Turi, A. (1974). Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. *J. Sed. Petrol.*, 44, 774-782.

Bustillo, M. (1984). *Estudio Petrológico y Geoquímico de las Mineralizaciones Zn-Pb del Cretácico Inferior (Aptiense) de Cantabria (Zona Oeste).* Tesis doctoral (inédita). 403 págs.

— (1985). Procesos de dolomitización en los materiales calcáreos aflorantes en el anticlinal de Caborredondo (Cantabria). *Rev. Mat. Proc. Geol.*, 3, 189-210.

Bustillo, M., y Fort, R. (1985). Caracterización por elementos traza en las facies carbonatadas gargasienses (Cretácico Inferior) del sector noroccidental de Cantabria. *I Congreso de Geoquímica.* Abstracts, 103-104.

— (1986). Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria. *Bol. Geol. Min.*, 97, 662-671.

Chester, R. (1965). Geochemical criteria for differentiating reef from non-reef facies in carbonate rocks. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 39, 183-194.

Churnet, H. G., y Misra, K. C. (1981). Genetic implications of the trace element distribution in the Upper Knox carbonate rocks, Copper Ridge District, East Tennesse. *Sed. Geol.*, 30, 173-194.

Churnet, H. G.; Misra, K. C., y Walker, K. R. (1982). Deposition and dolomitization of Upper Knox carbonate sediments, Copper Ridge district, East Tennesse. *Sed. Geol.*, 30, 173-194.

Friedman, G. M. (1965). Terminology of crystallization textures and fabrics in sedimentary rocks. *J. Sed. Petrol.*, 35, 643-655.

García-Mondéjar, J., y Pascal, A. (1978). Précisions stratigraphiques et sédimentologiques sur les terminaisons calcaires sudoccidentales du systeme urgonieu bascocantabrique (Espagne du nord). *Bull. Soc. Geol. de France,* 20, 179-183.

Holland, H. D.; Holland, H. J., y Muñoz, J. L. (1964). The coprecipitation of cations with $CaCO_3$-II. The coprecipitation of Sr2+ with calcite between 90° and 100° C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 28, 1287-1301.

Ichikuni, M. (1973). Partition of strontium between calcite and solution: effect of substitution by manganese. *Chem. Geol.*, 11, 315-319.

Jacobson, R. L., y Usdowski, H. E. (1976). Partitioning of strontium between calcite, dolomite and liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, 171-185.

Jorgensen, N. O. (1981). Mg and Sr distribution in carbonate rocks from the Maastrichtian/Danian boundary of the Danish subbasin and the North Sea central graben. *Sed. Geol.*, 30, 311-325.

Katz, A.; Sass, E.; Starinsky, A., y Holland, H. D. (1972). Strontium behaviour in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40°-90° C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 36, 481-496.

Kinsman, D. J. (1969). Interpretation of Sr2+ concentrations in carbonate minerals and rocks. *J. Sed. Petrol.*, 39, 486-508.

Kinsman, D. J., y Holland, H. D. (1969). The coprecipitation of cations with $CaCO_3$-IV. The coprecipitation of Sr2+ with aragonite between 16° and 96° C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 33, 1-17.

Kitano, Y.; Kanamori, N., y Oomori, T. (1971). Measurements of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution. Abnormally high values of distribution coefficients measured at early stages of carbonate formation. *Geochem. J.*, 4, 183-206.

Kulp, J. L.; Turekian, K., y Boyd, D. W. (1952). Strontium content of limestones and fossils. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 63, 701-716.

Land, L. S.; Salem, M. R., y Morrow, D. W. (1975). Paleohidrology of ancient dolomites: geochemical evidences. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 59, 1602-1625.

Lorens, R. B. (1981). Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 45, 553-561.

Michard, G. (1968). Coprecipitation de l'ion manganeux avec le carbonate de calcium. *C. R. Acad. Sci.*, París, ser. D, v. 267, 1685-1688.

Milliman, J. D. (1974). *Marine Carbonates.* Springer-Verlag. Berlín. 375 págs.

Morrow, D. W, y Mayers, I. R. (1978). Simulation of limestone diagenesis —model based on strontium depletion. *Can. J. Earth Sci.*, 15, 376-396.

M'Rabet, A. (1981). Differentiation of environments of dolomite formation, Lower Cretaceous of Central Tunisia. *Sedimentology,* 28, 331-352.

Rat, P. (1959). Les Pays Crétacés Basco-cantabriques (Espagne). *Public. Univ. Dijon.* Tomo 18. 525 págs.

Richter, D. K., y Fuchtbauer, H. (1978). Ferroan calcite replacement indicates former magnesian calcite skeletons. *Sedimentology,* 25, 843-860.

Shirmohammadi, N. H., y Shearman, J. (1966). On the distribution of strontium in some dolomitised and dedolomitised limestones from the French Jura. *Abs. in Proc. Min. Soc. London, Min. Mag.*, 35.

Turekian, K. K., y Kulp, J. L. (1956). The Geochemistry of Strontium. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 10, 245-296.

Veizer, J. (1974). Chemical diagenesis of Belemnite shells and possible consequences for paleotemperature determinations. *Neues Jahrb. Geol. Palaontol. Abh.*, 145, 279-305.

— (1983). Chemical diagenesis of carbonate: theory and application of trace element technique. *SEPM Short Course,* 10, 3-1, 3-100.

Veizer, J., y Demovic, R. (1973). Environmental and climatic controlled fractionation of elements in the Mesozoic carbonate sequences of the western carpathians. *J. Sed. Petrol.*, 43, 258-271.

— (1974). Strontium as a tool in facies analysis. *J. Sed. Petrol.*, 44, 93-115.

Veizer, J.; Demovic, R., y Turan, J. (1971). Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sed. Geol.*, 5, 5-22.

Wagner, G. H.; Steele, K. F., y Zachry, D. L. (1985). Calculation and determination of Sr/Mg ratios and % diagenesis of some carboniferous limestone units. *Chem. Geol.*, 53, 71-82.

Wigley, P. (1973). The distribution of strontium in limestones of Barbuba, West Indies. *Sedimentology,* 20, 295-304.

Recibido el 22 de marzo de 1989
Aceptado el 17 de abril de 1990