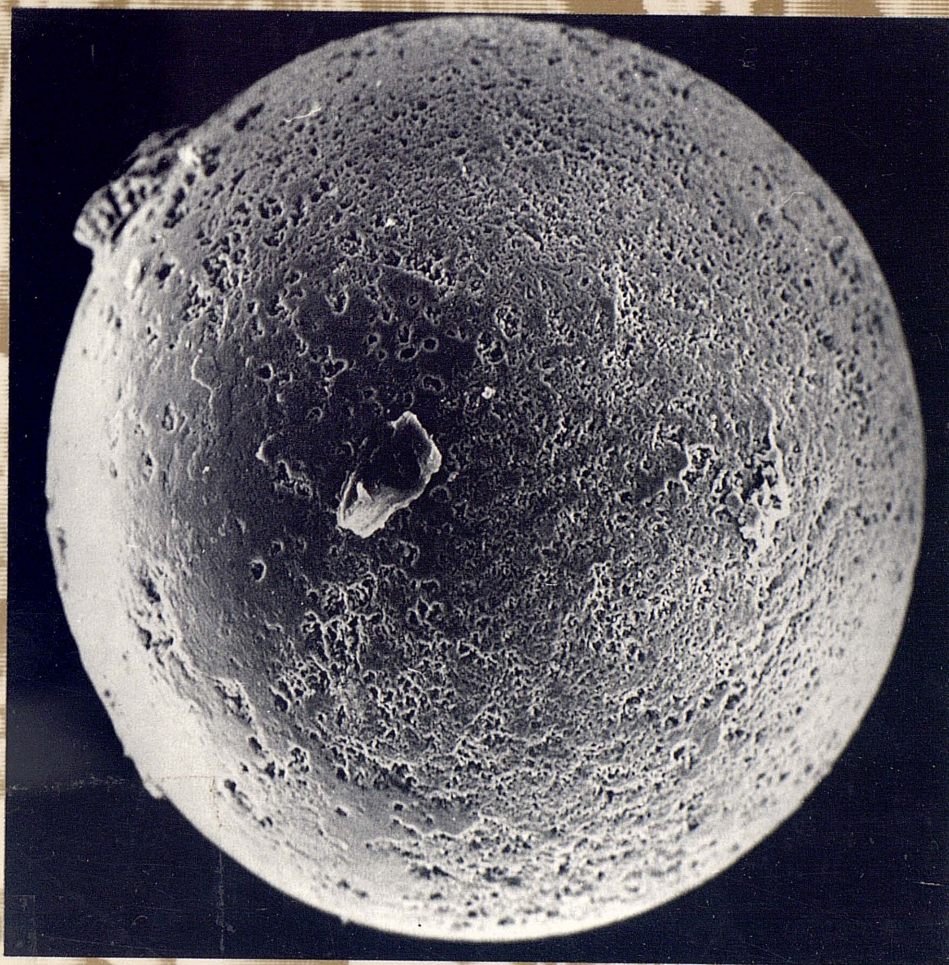


GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA DEL TRÁNSITO CRETÁCICO - TERCIARIO EN LAS CORDILLERAS BÉTICAS Y EN LA CUENCA VASCO-CANTÁBRICA



Francisca Martínez Ruíz



Biblioteca Universitaria de Granada

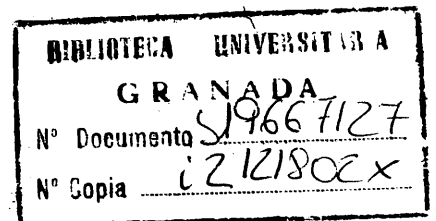


01533813

FRANCISCA MARTINEZ RUIZ

T
12
29

**GEOQUIMICA Y MINERALOGIA
DEL TRANSITO CRETACICO-TERCIARIO
EN LAS CORDILLERAS BETICAS Y
EN LA CUENCA VASCO-CANTABRICA**



UNIVERSIDAD DE GRANADA

1994

Tesis Doctoral editada con la colaboración de:

- Servicio de Publicaciones, Instituto de Ciencias de la Educación y Dpto. de Mineralogía y Petrología, de la Universidad de Granada.
- Grupo de Investigación 4065 de la Junta de Andalucía.
- Proyectos de Investigación DGICYT: PB-92-0960 y PB-92-0961.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
© FRANCISCA MARTINEZ RUIZ

"Geoquímica y Mineralogía del Tránsito Cretácico-Terciario en las Cordilleras Béticas y en la Cuenca Vasco-Cantábrica"

ISBN: 84-338-1885-6. Depósito Legal: GR-398.1994

Texto editado por el Servicio de Reprografía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Tesis Doctoral dirigida por los Dres. D. Miguel Ortega Huertas y D^a. Inmaculada Palomo Delgado, Profesores de la Universidad de Granada.

Fue defendida el 7 de mayo de 1993 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, obteniendo la calificación de "apto cum laude" por unanimidad, ante el Tribunal formado por los Profesores:

Dr. D. Juan A. Vera Torres (Univ. Granada)

Dr. D. Enilio Galán Huertos (Univ. Sevilla)

Dra. D^a. Judith A. McKenzie (Univ. Zürich)

Dr. D. Mario Barbieri (Univ. Roma)

Dr. D. Alberto López Galindo (CSIC-Univ. Granada)

INDICE

SUMMARY

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
II. METODOLOGIA	11
II.1. MUESTREO DE LAS SECUENCIAS	11
II.2. LABORATORIO	11
II.2.1. PREPARACION DE LA MUESTRA	11
HOMOGENEIZACION	11
EXTRACCION DE LA FRACCION ARCILLA	11
Eliminación de carbonatos	11
Separación de la fracción arcilla	12
Separación de la fracción > 53mm	12
II.2.2. MINERALOGIA	12
DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)	12
Estudio mineralógico cualitativo	13
<i>Muestra Total</i>	13
<i>Fracción arcilla</i>	13
Estudio mineralógico semicuantitativo	14
<i>Mineralogía total</i>	14
<i>Minerales de la Arcilla</i>	14
Estudio composicional y estructural de las esférulas	14
MICROSCOPIA OPTICA	15
Luz transmitida	15
Luz reflejada	15
MICROSCOPIA ELECTRONICA	15
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	15
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-AEM)	16
MICROSONDA ELECTRONICA (EPMA)	16
II.2.3. GEOQUIMICA	16
FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)	17
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA (AAS)	17
Elementos traza en carbonatos	17
Determinación de Arsénico	17
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA (ICP)	18
ACTIVACION NEUTRONICA (NA)	18
ANALISIS ISOTOPICOS	19
Carbono y Oxígeno	19
<i>Muestra Total</i>	19
<i>C Orgánico</i>	19
Estroncio	20
Samarium-Neodimio	20
DETERMINACION DEL CONTENIDO EN MATERIA ORGANICA	20

III. GEOLOGIA	23
III.1. CONTEXTO GEOLOGICO GENERAL	23
III.1.1. CORDILLERAS BETICAS	23
III.1.2. CUENCA VASCO-CANTABRICA	26
III.2. LOCALIZACION Y DESCRIPCION DE LAS SECCIONES	30
III.2.1. CORDILLERAS BETICAS	30
AGOST	30
CARAVACA	31
III.2.2. CUENCA VASCO-CANTABRICA	33
MONTE URKO	33
SOPELANA	34
ZUMAYA	35
HENDAYA	36
BIARRITZ	37
IV. RESULTADOS	39
ABREVIATURAS	40
NOMENCLATURA DE ALGUNOS FILOSILICATOS	40
IV.1. TRANSITO CRETACICO/TERCIARIO (K/T)	42
IV.1.1. MINERALOGIA	42
CORDILLERAS BETICAS	42
AGOST	42
CARAVACA	46
CUENCA VASCO-CANTABRICA	50
MONTE URKO	50
SOPELANA	53
ZUMAYA	56
HENDAYA	59
BIARRITZ	62
IV.1.2. ESFERULAS	65
ESFERULAS DE OXIDOS DE HIERRO	65
ESFERULAS DE PIRITA	66
ESFERULAS DE FELDESPATO POTASICO	68
IV.1.3. GEOQUIMICA	72
ELEMENTOS MAYORITARIOS	72
ELEMENTOS TRAZA	76
Tierras Raras (REE)	83
Elementos del Grupo del Platino (PGE) y Au	87
GEOQUIMICA DE LA FRACCION CARBONATADA	89
MATERIA ORGANICA	92
ISOTOPOS	92
Isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$)	92
Isótopos de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	95
Isótopos de Samario-Neodimio	98
IV.2. OTROS INTERVALOS TEMPORALES	99
IV.2.1. PALEOCENO/EOCENO	99
Zumaya	99

Caravaca	103
IV.2.2. EOCENO/OLIGOCENO	107
IV.2.3. OTROS SEDIMENTOS	110
V. DISCUSION	113
V.1. MINERALOGIA	113
V.1.1 LA MUESTRA TOTAL	113
V.1.2. LOS MINERALES DE LA ARCILLA	119
Las asociaciones minerales	120
Caracterización química	123
Significado paleoambiental	132
<i>Conclusiones</i>	143
V.2. LAS ESFERULAS DEL TRANSITO CRETACICO-TERCIARIO	144
Esférulas de feldespato potásico	144
<i>Naturaleza del feldespato potásico</i>	144
<i>Origen de las esférulas</i>	146
<i>Naturaleza y origen del material precursor</i>	147
Esférulas de óxidos de Fe	149
<i>Agregados de esférulas con texturas framboidales</i>	150
<i>Esférulas con morfologías similares a microtectitas</i>	151
Esférulas de pirita	153
<i>Conclusiones</i>	153
V.3. GEOQUIMICA	154
V.3.1. ELEMENTOS MAYORITARIOS Y TRAZA	154
Naturaleza de la anomalía geoquímica	154
Magnitud de la anomalía geoquímica	155
Origen de la anomalía geoquímica	170
Relación entre los diversos elementos químicos	191
<i>Conclusiones</i>	198
V.3.2. LOS ELEMENTOS TRAZA EN CARBONATOS	200
<i>Conclusiones</i>	209
V.3.3. LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO	210
<i>Conclusiones</i>	223
V.3.4. LOS ISOTOPOS DE CARBONO Y DE OXIGENO	224
Isótopos de carbono	224
Isótopos de oxígeno	233
<i>Conclusiones</i>	236
V.3.5. LOS ISOTOPOS DE ESTRONCIO: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	237
<i>Conclusiones</i>	243
V.3.6. LOS ISOTOPOS DE Sm-Nd	244
V.4. COMPARACION CON OTROS INTERVALOS TEMPORALES	245
<i>Conclusiones</i>	248
VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	249
VII. REFERENCIAS	259

ESTANCIAS EN OTROS CENTROS DE INVESTIGACION

Buena parte del uso de las Técnicas Instrumentales empleadas en esta Tesis ha sido posible gracias a estancias de la Doctoranda en las siguientes Universidades y Centros de Investigación:

- **Laboratoire de Géologie des Bassins Sédimentaires** (Département de Géologie Sédimentaire) de la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris VI) en Francia. Durante los meses de Octubre a Diciembre de 1990 y Enero de 1992. En este tiempo también se colaboró con el **Centre des Faibles Radioactivités** (Laboratorio Mixto CEA-CNRS) en Paris.

- Laboratorio de isótopos estables del **Geologisches Institut del ETH-Zentrum** en Zürich (Suiza). Durante los meses de Febrero y Diciembre de 1991, y Enero y Febrero de 1992.

- **Dipartimento Geomineralogico** de la Universidad de Bari (Italia). Durante estancias de dos semanas en los meses de Julio de 1990, Noviembre de 1991 y Septiembre de 1992.

- **Departamento de Ingeniería Química y Combustibles** de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid. Durante una semana en Abril de 1992.

- De forma regular se ha trabajado también en el **Servicio de Microscopía Electrónica** de la Universidad Complutense de Madrid y en los **Servicios Técnicos Centrales** de la Universidad de Cádiz.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi sincero agradecimiento a Miguel Ortega Huertas e Inmaculada Palomo Delgado, quienes me propusieron realizar este trabajo y me animaron en esta investigación. Además de Directores, han sido dos amigos en los que siempre encontré el apoyo y preocupación necesarios para continuar.

A Don Manuel Rodríguez Gallego, mi Tutor, por sus consejos, interés por mi trabajo y buena disposición.

A todas aquellas personas de Centros extranjeros que me ofrecieron su ayuda y buena parte de las técnicas necesarias para realizar esta investigación:

A Judith A. McKenzie (ETH-Zürich) a quien expreso mi agradecimiento, tanto en el plano personal como profesional, por su constante preocupación por mi trabajo y porque siempre resultaran agradables mis estancias en Zürich, además de ofrecerme la posibilidad de realizar la mayor parte de los análisis isotópicos de C y O de esta Tesis.

A Maurice Renard, del Département de Géologie Sédimentaire de la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris), que me ofreció su ayuda durante mis estancias en su Laboratorio y con quien me inicié en el campo de la Geoquímica de carbonatos.

A Mario Barbieri, del Dipartimento di Scienze della Terra de la Universidad de Roma, por su aportación en la geología isotópica del Sr.

A Pasquale Acquafredda, con quien compartí numerosas jornadas de trabajo tanto en el equipo de Microscopía Electrónica del Dipartimento Geomineralogico de la Universidad de Bari como en la discusión de resultados.

A Marco Moresi con el que realicé los primeros análisis de Fluorescencia de Rayos X y la discusión de los primeros resultados.

A Massimo Oddone del Dipartimento di Chimica Generale de la Universidad de Pavia, con el que trabajé en el análisis químico por Activación Neutrónica en la determinación de Tierras Raras y Elementos del Grupo del Pt.

A Robert Rocchia, del Centre des Faibles Radioactivités del CNRS en Paris, donde pude realizar análisis del contenido en Ir en parte de las muestras estudiadas, fundamentales a la hora de abordar esta investigación.

A Fernando Veniale, de la Universidad de Pavia, quien siempre estuvo pendiente de enviarme la más reciente referencia bibliográfica.

A Maria Angustias Montellano, quien como Vicerrectora de Investigación de la Universidad de Granada, me ayudó a gestionar las primeras estancias en el extranjero.

A todas aquellas personas con las que compartí jornadas de campo y gracias a las cuales han sido posibles los muestreos necesarios para realizar esta Tesis:

A Eustoquio Molina de la Universidad de Zaragoza quien, además, ha seguido este trabajo con preocupación e interés. A Marcos Lamolda y Javier Orúe de la Universidad del País Vasco con quienes realicé los muestreos en la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Al ETH-Zentrum en Zürich donde pude realizar una buena parte de los análisis isotópicos de C y O.

Al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid donde pude realizar el estudio de diversas muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. A su Director, Carlos Barba, y especialmente a Juan Luís Baldonado, compañero y amigo, con quien he compartido las jornadas de trabajo.

A Juan y Chema de los Servicios Técnicos de la Universidad de Cádiz, y especialmente a Angel Sánchez Bellón que tanto tiempo empleó en mis muestras. También a mi amigo Javier Martínez por su ayuda durante mi estancia.

A los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. A Alicia con quien tantas jornadas he compartido, a Isabel, a Miguel Angel y Maria José con los que también trabajé en alguna ocasión, a Conchi y Juan de Dios quienes siempre me prestaron su ayuda.

Al Profesor Alcántara, y a Emilio, de la Escuela de Ingenieros Técnicos Superiores de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid por su amabilidad al recibirme para realizar determinaciones del contenido en materia orgánica.

A todos mis amigos y compañeros del Departamento:

A Purificación Fenoll por su interés por mi trabajo.

A Fernando Nieto y Alberto López Galindo con quienes he podido discutir en muchas ocasiones datos microanalíticos de los minerales de la arcilla. A Maria del Mar Abad y Daniel Martín Ramos por su ayuda en determinados aspectos de caracterización estructural de feldspatos mediante Difracción de Rayos X. A Fernando Gervilla con quien he compartido largas discusiones sobre este trabajo. A Nicolás Velilla, Eduardo Sebastián, José Rodríguez Gordillo y Juan Manuel García Ruíz con los que, en alguna ocasión, también confronté algunos aspectos relacionados con esta investigación. A Antonio Sánchez Navas, Antonio García Casco, José Torres Ruíz y Maria Teresa Gómez Pugnaire.

A Fernando Bea, en quien siempre encontré buena disposición y a quien se debe el haber podido utilizar el sistema de análisis mediante Ablador Laser.

A Juan Manuel Fernández Soler, quien siempre me prestó su ayuda resolviendo algunas dudas tanto en el campo de la Geología como en el Informático.

A todos mis compañeros, doctorandos también: Maria José de la Torre, quien además de compañera ha sido como amiga un punto de apoyo importante en este último tiempo; a Juan Jiménez, Diego Morata, Salvador Morales, Carlos Rodríguez, Mohamed, Carolina Cardell, Fernando Cámara, Vicente López Sánchez-Vizcaino y el resto de compañeros.

A Rafael Loza quien agradablemente atendió mis peticiones en la Secretaría del Departamento, a Pascual Sánchez por su ayuda en las tareas de Difracción de Rayos X y a Agustín Rueda por su insustituible profesionalidad en la preparación de láminas con muestras tan dificultosas.

A compañeros y amigos de otros Departamentos Universitarios:

Al Profesor Vera Torres, con quien he podido discutir algunos de los aspectos relacionados con esta investigación.

A Miguel Company que también me prestó su ayuda a lo largo de todo este tiempo y me animó en la elección del tema de esta Tesis.

A Menchu Comas, Investigadora Responsable del Proyecto PB-87-0271, del que formo parte desde 1991.

A Ian MacCandless por su inestimable ayuda en las múltiples traducciones a inglés.

A Miguel Navarro y otros compañeros del Departamento de Bromatología y Alimentación donde pude realizar la preparación de algunas muestras para la determinación del contenido en As. En especial, a Mercedes Sánchez Viñas quien me ofreció los medios del Departamento de Química Analítica para realizar estas medidas y quien, como amiga, ha seguido tan de cerca mi trabajo durante este último tiempo.

A mis amigos Antonio Azor y José Miguel Azañón, quienes colaboraron en tareas de traducción al francés.

A Javier Aróstegui de la Univeridad del País Vasco, quien me prestó su ayuda en el estudio de minerales de la arcilla y, en general, a los compañeros de Mineralogía de esta Universidad que tanto se preocuparon durante mis viajes a Bilbao.

A mi amigo Juan José Ruíz Heras por su ayuda en las tareas informáticas.

A Roque, José Antonio y Maria José Mula quienes, en algún momento, me echaron una mano con temas de Micropaleontología.

A Isabel quién colaboró en la delineación de algunos de los dibujos.

A Francisco Roldán con quien compartí algunas jornadas de campo en la búsqueda de nuevas secciones.

A Ignacio Casanova, en este momento en la Universidad de Chicago y anteriormente en la National Aeronautics and Space Administration en Estados Unidos, por su interés y sus útiles sugerencias en temas relacionados con materiales extraterrestres.

A todos aquellos amigos y compañeros que han estado cerca de mi durante mis estancias en el extranjero:

A los compañeros del Departamento Geomineralógico de la Universidad de Bari.

A Gilbert Richebois con quien pude realizar la preparación y el análisis de elementos traza en carbonatos. A otros compañeros del Laboratoire de Géologie des Bassins Sédimentaires (Département de Géologie Sédimentaire): Eva, Chantal, Joseph, Agnes, Laurent, Jean Christoph, Madame Rivelline, y al resto de compañeros que siempre me ayudaron y mostraron su afecto durante mis estancias en París, así como al resto de amigos que encontré fuera del Laboratorio.

A Daniel Aríztegui y Alexandra Isern por su amistad y por la gran ayuda que me prestaron en el análisis isotópico de mis muestras en Zürich. Daniel constituyó una ayuda incalculable para cualquier problema planteado, desde el alojamiento al manejo del Equipo de Espectrometría de Masas. También en Zürich a todos aquellos compañeros que encontré en el Geologisches Institut: Cris, Maria, Andreas, Hans, Catalina, Herman, Mark, etc. quienes siempre se esforzaron por hacer de mis estancias un tiempo agradable.

A mis amigos, a Inma y Federico por su preocupación y ofrecimiento constantes durante este tiempo; también a Antonio, Alfonso y otros muchos amigos que también estuvieron presentes como Elo, Diego o mis compañeras en casa.

A mis padres por su ánimo y entusiasmo constantes para que finalizara este trabajo.

Finalmente a Francis, la persona que ha estado tan cerca de mi en estos últimos años, con quien he compartido discusiones y largas jornadas de trabajo, además de su preocupación, ánimo y apoyo en los momentos difíciles.

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través de una **Beca de Formación de Personal Investigador** desde Mayo de 1989 a Abril de 1993 y de diversas ayudas para estancias y Congresos en el extranjero; por el **Grupo de Investigación 4065** de la Junta de Andalucía; por los **Proyectos PB 87-0271 y PB 87-022801 (DGICYT)**, y por las **Acciones Integradas Hispano-Italianas** durante 1989, 1990, 1991 y 1992.

SUMMARY

"GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF THE CRETACEOUS-TERTIARY BOUNDARY IN THE BETIC CORDILLERAS AND THE BASQUE-CANTABRIAN BASIN"

I. INTRODUCTION AND AIMS

The mass extinctions of fauna throughout the history of the Earth are of particular interest to the scientific community. The extinction marking the end of the Cretaceous is one of the most debated events in different fields of the Earth Sciences. At this moment of geological time, almost three quarters of all living species on the planet became extinct, the most spectacular and best known instance being the extinction of the dinosaurs.

In marine sequences, where the cessation of biological production caused a decrease in carbonate content, a clayey level is found in which anomalies providing evidence of the catastrophic event have been detected. The most significant of these anomalies are:

- *High concentrations of Ir and other noble metals.*
- *Enrichment in Fe, V, Co, Ni, Cr, Zn, As or Sb, among other elements.*
- *Presence of spherules and "shocked quartz".*
- *Changes in the isotopic compositions of elements such as C, O and Sr.*
- *Increase in organic C content.*
- *Presence of smectites as almost the only clayey component in the K/T layer in some sequences.*

Although there is general agreement on the evidence provided by the fossil record, there is disagreement on its origin. The causes of the mass extinction at the end of the Cretaceous continue to be the centre of debate. Discussion began in 1979, when W. Alvarez and his collaborators reported the discovery of an enrichment in Ir in the clay of the Cretaceous-Tertiary boundary in Gubbio (Italy), and proposed meteorite impact as the cause of the great faunal extinction and the anomalies observed in the sediments of the K/T boundary. After impact the materials in suspension would have caused global darkening, the subsequent inhibition of photosynthesis and, consequently, the mass extinction.

However, this extraterrestrial hypothesis is not accepted by all. Officer & Drake (1983, 1985), Courtillot et al. (1986, 1988) or Hallam (1987) are some of the workers that defend the hypothesis of generalised volcanism at the end of the Cretaceous. In their opinion this phenomenon could have brought about equally adverse conditions as a supposed impact and, therefore, identical environmental disasters and the same mineralogical and geochemical anomalies in the sediments of the K/T boundary.

A large number of papers have been published as a result of this debate and over the past thirteen years an increasing amount of information has accumulated on the catastrophic event marking the Cretaceous-Tertiary boundary (K/T)⁽¹⁾. An exhaustive list of bibliographic antecedents would be almost interminable, and therefore Table I.1 contains the most relevant

(1) Internationally the Cretaceous-Tertiary boundary is usually abbreviated to K/T, from the German "Kreide" meaning Cretaceous.

references, organised according to the following scheme: 1. General aspects; 2. Ir and other geochemical anomalies; 3. Spherules; 4. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopes; 5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopes; 6. Clay minerals.

The aims of this Doctoral Thesis are the following:

1. To provide a detailed geochemical and mineralogical characterisation of the uppermost Maastrichtian, lowermost Danian and the Cretaceous-Tertiary boundary in the sections studied, in order to obtain new data on the genetic hypotheses mentioned above.
2. To distinguish between global effects and those related to local phenomena occurring in the depositional basin.
3. Comparison of the K/T with other times to determine whether similar anomalies could be associated to other sediments.
4. Application of geochemical and mineralogical criteria in order to establish the conditions in which K/T sedimentation took place.

II. METHODOLOGY

II.1. SAMPLING OF THE SEQUENCES

The outcrops studied were selected according to detailed micropalaeontological dating by different authors (see descriptions of the sequences in Chapter III) in order to guarantee sedimentary continuity across the Cretaceous-Tertiary boundary. The following outcrops were studied: "Sopelana" (SO), "Monte Urko" (UR), "Zumaya" (ZU), "Hendaya" (HY) and "Biarritz" (B) in the realm of the Basque-Cantabrian Basin; "Agost" (A) and "Caravaca" (CA) in the realm of the Betic Cordilleras.

Sampling was carried out in as much detail as possible, depending on the exposure conditions of each of the sequences (see description in Chapter III).

II.2. LABORATORY

The laboratory methodology used was very varied and is summarised in Table II.1 and Figure II.1.

Table II.1. Summary of analyses

	XRD	SEM	TEM	EPM	XRF	AAS	ICP	NA	MS
<i>Whole mineralogy</i>	•	•							
<i>Clay mineralogy</i>	•	•	•						
<i>Spherules</i>	•	•	•	•			•		
<i>Major elements</i>					•		•		
<i>Minor elements</i>					•		•	•	
<i>REE</i>								•	
<i>PGE</i>							•	•	
<i>Carbonate phase</i>						•			
<i>Isotopes</i>									•

XRD: X-Ray Diffraction; SEM: Scanning Electron Microscopy; TEM: Transmission Electron Microscopy; AEM: Microanalysis by TEM; EPMA: Electron Microprobe; XRF: X-Ray Fluorescence; AAS: Atomic Absorption Spectrophotometry; ICP: Plasma Spectroscopy; NA: Neutron Activation; MS: Mass Spectrometry.

III. GEOLOGY

III.1. GENERAL GEOLOGICAL SETTING

III.1.1. THE BETIC CORDILLERAS

The Betic Cordilleras, which are part of the peri-Mediterranean Alpine orogenic belt, have been divided, on a palaeogeographical and structural basis, into External Zones and Internal Zones (Fig. III.1).

The External Zones formed part of the continental margin of the Iberian plate. Between the Triassic and Early Miocene their materials were deposited on the Hercynian basement in the southern prolongation of the Iberian Massif, which had a certain continental character in the Mesozoic. These materials, only slightly affected by Alpine metamorphism, are folded and separated from the Palaeozoic basement, which is mostly non-outcropping. The Internal Zones are characterised by the existence of large nappes often intensely affected by Alpine metamorphism.

The sequences studied belong to the realm of the External Zones. Although the structure of the External Zones is complex in detail, presenting multiple lateral and local variations, there is a considerable difference in stratigraphic characteristics, particularly in the Jurassic and Cretaceous, between an autochthonous to parautochthonous set, known as the Prebetic Zone, and an allochthonous set, known as the Subbetic Zone. Between these two Zones the "Intermediate Units" are distinguished, with hybrid characteristics, corresponding to realms of "intermediate" palaeogeographic position.

The Prebetic Zone, characterised during the Jurassic and Cretaceous by basically shallow marine sedimentation, corresponds to the most proximal part of the Iberian continental margin and presents a thin Mesozoic cover.

The outcrops of the Intermediate Units date from the Triassic to the Middle Miocene. The Late Cretaceous and Palaeogene correspond to a period of calmer sedimentation than the Early Cretaceous. The facies are made up of marly limestones with planktonic marine fauna (Fig. III.2). The Cretaceous-Palaeogene has been completely recognised in the Agost outcrop, which is one of the profiles studied here.

The southernmost part of the External Zones is occupied by the Subbetic Zone, which is characterised by pelagic facies from the Middle Lias on. The materials were deposited on a continental margin in which, from the Jurassic on, areas of greater and lesser subsidence (troughs and thresholds, respectively) became distinguished. This fact distinguishes considerable differences in the Jurassic series, which led to the differentiation of the external Subbetic, middle Subbetic and internal Subbetic domains.

III.1.2. THE BASQUE-CANTABRIAN BASIN

The Basque-Cantabrian Basin (Fig. III.3) contains a set of highly developed, mainly Cretaceous sedimentary materials, with thicknesses up to 10000 m and environments ranging from fluvial to pelagic. From the palaeogeographic and tectonic point of view, two successive basins can in fact be distinguished, one dating from Triassic to Jurassic and another dating from Late Jurassic-Early Cretaceous to Eocene. The second of these can be considered the true Basque-Cantabrian Basin. In general, the history of the basin before the Late Jurassic-Early Cretaceous is less well understood and documented. Three main phases can be recognised after the Late Jurassic (Rat, 1988):

- *A phase of continental rifting from the Late Jurassic to the Barremian, when the Iberian plate began to separate from the European plate. During this period mainly continental sediments accumulated.*
- *During the Aptian-Middle Albian a stage of crustal stretching took place with block tilting. The basin became an extensive platform on which the "Urgonian Complex" developed.*

- *From the Late Albian to the Eocene, a marked continental talus separated the Iberian platform from a clearly marine bottom with important distal subsidence.*

In the Late Albian-Cenomanian, detrital supply increased and a transgression from the Atlantic increased carbonatic deposits during the Late Cenomanian-Coniacian. Siliciclastic flyschs were again deposited during the Campanian-Early Maastrichtian, and the large Orio trough extended from Hendaya to the Vizcaya synclorium (Mathey, 1988) (Fig. III.4). During the Middle Maastrichtian, the Orio trough narrowed considerably and eventually disappeared in the Late Maastrichtian, together with a decrease in siliciclastic supply. A period of calmer sedimentation followed, in which a broad depression approximately 1500 m deep (Delacotte, 1982) connected with the adjacent platforms across the taluses (Mathey, 1988) (Fig. II.4).

III.2 LOCATION AND DESCRIPTION OF THE SECTIONS

The sections studied from both the Betic Cordilleras and the Basque-Cantabrian Basin are described on pages 30 to 38. The geographical situation, the lithology of the different levels sampled and the cited bibliographical antecedents are included for each section.

IV: RESULTS

In this chapter we present the results obtained according to the following scheme:

I. Mineralogical and geochemical analysis of the K/T boundary. *This is the principal aim of this thesis.*

- First of all, the mineralogical data for each of the sequences are presented, including the results obtained by X-Ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy analyses of both the whole mineralogy and the fraction < 2 μm .

- Given the interest of the study of the spherules from the sediment layer marking the K/T boundary, the results obtained on their characterisation by X-Ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, electron microprobe and plasma spectrometry by laser ablation system are presented separately in a second section. The abundance and state of conservation of the spherules varies considerably from one section to another, and in some cases separation was virtually impossible. For this reason, they are not dealt with separately for each section, but as a whole.

- The results of the geochemical study of the different sections are then presented according to the following divisions:

. Major elements: the results correspond to the analysis of the whole sample.

. *Minor elements*: these results were also obtained from the whole sample. Due to their interest, they are considered in subsections corresponding to the rare-earth elements (REE) content and the platinum group elements (PGE) content.

. *Carbonate geochemistry*: study of the content of trace elements from the carbonate phase in the different sections studied.

. *Organic material*: quantitative study.

. *Isotopes*: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$.

II. Mineralogical and geochemical analyses of other time intervals. The purpose is to compare possible anomalies with those of the K/T boundary. Specifically:

- *Palaeocene-Eocene and Eocene-Oligocene boundaries.* Interest here centres on the study of the discontinuity, which has not been previously characterised mineralogically or geochemically.

- *Hardground surface, condensation bed and other sediments, such as ferruginous oolites, all belonging to realm of the Betic Cordilleras.*

The internationally accepted mineral abbreviations of Kretz (1983) are adopted here:

Brt: barite	Cal: calcite	Cls: celestine
Chl: chlorite	Dol: dolomite	Glt: glauconite
Gt: goethite	Gp: gypsum	Hem: hematite
Ill: illite	Ilm: ilmenite	Kln: kaolinite
Kfs: K-feldspar	Mag: magnetite	Mc: microcline
Mont: montmorillonite	Mnz: monazite	Ms: muscovite
Or: orthose	Pl: plagioclase	Py: pyrite
Qtz: quartz	Rt: rutile	S: smectites
Zrn: zircon		

In addition, the initials CM, Pal and R1 have been used to refer to clay minerals, palygorskite and interstratified illite-smectite respectively.

IV.1. THE CRETACEOUS-TERTIARY (K/T) BOUNDARY

IV.1.1. MINERALOGY

The results of the mineralogy of the whole sample and the clay fraction are summarised in the following Figures and Tables: Fig. IV.1 - Table IV.1 (Agost), Fig. IV.2 - Table IV.4 (Caravaca), Fig. IV.3 - Table IV.7 (Monte Urko), Fig. IV.4 - Table IV.10 (Sopelana), Fig. IV.5 - Table IV.13 (Zumaya), Fig. IV.6 - Table IV.15 (Hendaya) and Fig. IV.7 - Table IV.17 (Biarritz).

The microanalytical results of the clay minerals, obtained by TEM, are summarised in the following Tables: IV.2 and IV.3 (Agost), IV.5 and IV.6 (Caravaca), IV.8 and IV.9 (Monte Urko), IV.11 and IV.12 (Sopelana), IV.14 (Zumaya), IV.16 (Hendaya) and IV.18 and IV.19 (Biarritz).

IV.1.2. SPHERULES

With the exception of Hendaya, spherules were detected in all the outcrops studied. The sediment layer marking the K/T boundary in the sequences of the Basque-Cantabrian Basin is less well exposed and more affected by tectonic and recrystallisation phenomena than in the Agost and Caravaca sections (Betic Cordilleras). This may be why the abundance of spherules is higher in the latter sections, where a more detailed study was carried out.

The spherules are homogeneously distributed in the K/T layer with no size-sorting (Plate IV.5 a and b). The following types were identified by their composition:

Iron oxide spherules

These are very abundant in the Agost section, where they are even visible in hand sample. Some of the spherules observed in the Biarritz section have the same composition, although they are less abundant. Sizes normally range from 100 to 500 μm (Plate IV.5, d-f; Plate IV.6 and Plate IV.7), although larger (up to 1000 μm) and smaller (down to 20 μm) have also been detected (Plate IV.5 c).

The morphologies are mainly globulous, ranging from perfectly spherical to drop-shaped (Plate IV.5, c-f) or even more irregular shapes. They can also appear as aggregates of small spherules. They have been observed as spheres in Agost (Plate IV.6, i and k; Plate IV.7 c, f and k), Zumaya (Plate IV.12, d) and Biarritz (Plate IV.12 e and f). Different shapes were found at Agost, where, due to their abundance, a wide range of morphologies was observed (Plates IV.6 and IV.7). In some cases they are also hollow and filled with reprecipitated calcite. They were observed as aggregates of small spherules at Agost (Plates IV.10 and IV.11, a) and at Caravaca (Plate IV.11 b-e). The presence of octahedral crystals pseudomorphosed by iron oxides covering

the surface of some spherules is also frequent in some cases (Plate IV.9). The results of the electron microprobe analyses of the spherules from the Agost section are summarised in Table IV.20.

The most significant characteristics of this type of spherules are summarised as follows:

<i>SECTION</i>	<i>MORPHOLOGY</i>	<i>TEXTURE</i>	<i>COMPOSITION</i>
<i>Agost</i>	<i>spheres, drops, irregular, aggregates</i>	<i>fibroradial, dendritic, framboidal</i>	<i>See Table IV.20</i>
<i>Caravaca</i>	<i>aggregates</i>	<i>framboidal</i>	<i>Major Fe with traces of Ti, Cr, Ni, Zn, Cu.</i>
<i>Sopelana</i>	<i>spheres</i>	<i>not observed</i>	<i>nontronite and Fe oxides.</i>
<i>Monte Urko</i>	<i>spheres</i>	<i>not observed</i>	<i>nontronite and Fe oxides.</i>
<i>Biarritz</i>	<i>spheres</i>	<i>not observed</i>	<i>Major Fe with traces of Ti, Cr, Ni or nontronite.</i>

Pyrite spherules

As-rich pyrite spherules with spherical morphologies (Plate IV.12, d) were found at Zumaya. Ti, Ni, Zn and Cu were detected as chemical trace elements.

K-Feldspar spherules

These are very abundant in the Caravaca section and abundant at Agost. They were observed less frequently at Sopelana. As in the Fe oxide spherules, the sizes normally range from 100 to 500 μm , with sizes outside this range being less frequent. Morphologies are globulous, either spherical or drop-shaped (Plate IV.13; Plate IV.14 and Plate IV.12, c). They present a porous structure in which the crystals of idiomorphic or, less frequently, acicular habit (Plate IV.16) are distributed in fibroradial and dendritic textures (Plate IV.15 a-f and IV.16 a-d). Their composition is practically pure K-feldspar. The results of electron microprobe analysis are summarised in Table IV.21.

One of the most interesting results obtained by the study of this type of spherules was the discovery of cores whose composition differs from that of K-feldspar (Plate IV.17), as they

are made up of C and a mixture of Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, Cr, S, Pb and Zn. The results of the analyses by scanning electron microscopy and electron microprobe are presented in Tables IV.22 and IV.23.

One of these cores was analysed by plasma spectrometry with laser ablation system (Table IV.24) revealing an enrichment in noble metals.

IV.1.3. GEOCHEMISTRY

MAJOR ELEMENTS

Tables IV.25 and IV.31 show the results obtained by analysis of the whole sample in the sections studied.

TRACE ELEMENTS

Tables IV.32 to IV.38 summarise the various trace element contents in the sections studied. With the exception of those elements that can be incorporated into the calcite network in significant quantities, these elements will be dealt with, as is the case of some major elements, by recalculation of their content according to the percentage of carbonates in each of the samples. Nonetheless, we can state in advance that the anomalies in V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Zr, Th or U are the most significant.

Rare-earth elements (REE)

Tables IV.39 to IV. 45 present the data obtained by analysis of the rare-earth element content of the sections studied. It is accepted that carbonates do not concentrate this type of element (Cullers et al., 1975; Courtois & Hoffert, 1977), and so their content must be related to the silicate fraction in the wide sense. Their absolute proportions in silicates must therefore be taken into account when commenting the quantitative variations and the normalisation patterns of the different samples and sections studied. This quantitative reversion is presented in the **Discussion** section, to which the reader is referred for exact understanding of the results obtained.

Platinum group elements (PGE) and Au

Table IV.46 shows the results obtained from analysis of the platinum group elements and Au in the different sections studied. The contents of these elements in the samples marking the K/T boundary are strikingly high. As indicated in the **Methodology** section above, several analytical techniques were used to determine these elements, which is why different detection limits are present in Table IV.46. However, the fact that several significant samples were

analyzed by different techniques meant that the results could be corrected and, therefore, comparable data are presented.

GEOCHEMISTRY OF THE CARBONATE FRACTION

The chemical crises of the ocean produced variations in the trace element content of the carbonate fraction. These elements can therefore act as good palaeoenvironmental markers in pelagic sediments (Renard & Blanc, 1972; Renard, 1975, 1985). This is the case of the K/T boundary, where analyses of these trace elements provide information on the conditions of the depositional environment. The results of these analyses are presented in Tables IV.47 to IV.51.

Detailed analysis of the carbonate phase in the Biarritz and Hendaya sections was not carried out as this was undertaken by Delacotte (1982) (Biarritz) and Hadji (1986) (Hendaya). The samples from the K/T boundary layer were not analyzed due to their low carbonate content, which would have led to unreliable results.

ORGANIC MATERIAL

Table IV.52 presents the results of the analyses of total organic C (TOC %) in the sections studied. It should be pointed out that there is an increase in the organic material content in the K/T boundary layer, except for Monte Urko, where the contents are similar to those in the Cretaceous and Tertiary levels.

ISOTOPES

Carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) isotopes

Table IV.53 shows the results obtained from isotopic analysis of C and O in the whole sample from the different sections. An isotopic study was also made of the organic material in the Agost section, the results of which are shown in Table IV.54.

Strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Table IV.55 shows the isotopic data corresponding to the silicate and carbonate fractions.

IV.2. OTHER TIME INTERVALS

This section presents the results obtained from the study of other time intervals. The purpose of this study is twofold. On the one hand, the Palaeocene-Eocene and Eocene-Oligocene discontinuities are characterised mineralogically and geochemically, and, on the other, they are compared with the Cretaceous-Tertiary boundary. The comparative study was carried out by analyzing certain types of hardground surface, condensation bed and ferruginous oolite

sediments, among others. This study was not made in the same detail as that of the Cretaceous-Tertiary boundary, as the latter is the main aim of this thesis.

IV.2.1. PALAEOCENE-EOCENE

During the period corresponding to the Palaeocene-Eocene (P/E) boundary, a series of environmental changes took place on a global scale as the result of tectonic events occurring at this time. The beginning of the Eocene is characterised by a considerable reorganisation in plate tectonics (Hays & Pitman, 1970; Rona & Richardson, 1978).

The new oceanic configuration led to a series of events, including an increase in hydrothermal activity, global warming, decrease in the intensity of atmospheric circulation and changes in oceanic circulation (Rea et al., 1990). From the biological point of view, there was no mass extinction of planktonic foraminifera in the oceans, such as that at the end of the Cretaceous, although there were gradual changes in this type of fauna. The benthic foraminifera, which had been only slightly affected by the crisis at the end of the Cretaceous, underwent a significant extinction in response to global warming and palaeoceanographic changes (Kennett & Stott, 1991).

The Zumaya and Caravaca sections were chosen for study here, firstly because the study of the K/T boundary was made here, which increases their interest from a comparative point of view, and also because these sections, together with the Campo section, have been proposed to the International Subcommittee on Palaeogene Stratigraphy as possible stratotypes for the Palaeocene-Eocene boundary.

Mineralogical and geochemical studies of these sections are as yet very scarce, and refer only to preliminary data presented by Martínez Ruz et al. (1992 f and g).

Zumaya

The main minerals are calcite, phyllosilicates, quartz and traces of feldspars (Table IV.57). Regarding the clay minerals, smectites, interstratified illite-smectite, illite, chlorite and kaolinite are the principal components. The results of the chemical analysis of the whole sample from this section are shown in Tables IV.58 to IV.61.

The most significant geochemical changes take place around the dissolution levels. Analysis of the platinum group elements was also carried out, although concentrations higher than 1 ppb (detection limit of the technique used) were not detected. The trace elements in the carbonate phase were also analyzed (Table IV.61).

Caravaca

The Palaeocene-Eocene limit also outcrops in the Barranco del Gredero at Caravaca. The total mineralogy is principally made up of calcite, quartz, phyllosilicates and trace

quantities of feldspars (Table IV.62). The results of the geochemical analyses are presented in Tables IV.63 to IV.66. As in the Zumaya section, we did not detect platinum group element concentrations higher than the detection limit of the technique used (1 ppb).

IV.2.2. EOCENE-OLIGOCENE

This discontinuity was studied in the Torre Cardela section in the middle Subbetic of the Betic Cordilleras. The lithology of the section is essentially marly, with turbiditic intercalations in the hemipelagic marls. Two different intervals were sampled: Tc samples correspond to the Late Eocene and GBIII samples to the Eocene-Oligocene boundary. The geochemical results are shown in Tables IV.67 to IV.70.

IV.2.3. OTHER SEDIMENTS

This section includes the results of the study of the whole mineralogy and the geochemical analysis of sediments of different ages, which were undertaken in order to detect possible geochemical anomalies. The results of the geochemical analysis are shown in Tables IV.71 to IV.74.

V. DISCUSSION

V.1. MINERALOGY

V.1.1. WHOLE SAMPLE

There is a wide variety of minor minerals in the sediments of the Cretaceous, Tertiary and K/T layer (Table V.1). The major minerals are: carbonates (calcite), quartz and clay minerals. Table V.2. summarises statistical data concerning the abundance of these minerals in the samples studied. Figs. V.1. and V.2. represent the average proportions of each of the major minerals in the different sections studied. The following interpretations can be inferred from the data presented in the Results chapter, Tables V.1. and V.2. and Figures V.1. and V.2.:

1. In all the sections studied the Cretaceous-Tertiary boundary is characterised by an abrupt decrease in carbonate content, and by an important increase in the percentages of detrital minerals, especially clay minerals. The proportion of quartz varies, but is always higher in the Basque-Cantabrian Basin samples than in those from the Betic Cordilleras.

2. The calcite proportions in the K/T boundary are the same in most of the sections studied (10% to 13%) and slightly different in those of Agost (18%) and Hendaya (21%).

3. The calcite in the uppermost Maastrichtian and lowermost Danian presents a Mg content characteristic of calcites with low magnesium content.

4. The clay mineral content is invariably higher in the lowermost Danian than in the uppermost Maastrichtian.

V.1.2. CLAY MINERALS

Mineral associations

Figs. V.3 and V.4 summarise the average clay mineral contents in each of the sections studied.

We can make the following general conclusions:

1. The K/T boundary is characterised by the following clay mineral associations:

Betic Cordilleras: smectite-kaolinite-illite-(palygorskite-chlorite)

Basque-Cantabrian Basin: illite-R1 illite/smectite-kaolinite-chlorite

2. In all the sections studied the uppermost Maastrichtian and lowermost Danian present the same association as their corresponding layers of sediment in the K/T boundary.

Chemical characterisation

When attempting to make a graphic representation of the microanalytical data on clay minerals, different types of ternary and binary diagrams can be used. In this thesis we have chosen the following types of representation:

Diocahedral micas. Represented by the internationally accepted Velde (1985) diagram, which can simply specify the illitic and phengitic trends.

Smectites. In this case we have used:

- The Velde (1985) ternary diagram, where the compositional field near the $2R^3$ vertex is very clear.
- A binary $(Al + Fe^{3+})^{VI} - Mg^{VI}$ diagram, discriminating between dioctahedral and trioctahedral smectites.

- A ternary Mg-AlAl-FeFe diagram for aluminium and ferric dioctahedral smectites.
- A ternary Al^{VI}-Si-(Fe + Mg) diagram, in order to compare the results obtained here with those of other authors, as regards possible provenance from alteration of volcanic rocks.

Dioctahedral micas. Figs V.5 and V.6 show the microanalytical data obtained, in a Velde (1985) diagram. Study of these results shows that:

1. The micas present a weak phengitic trend in the sections from the Betic Cordilleras.
2. In the sections from the Basque-Cantabrian Basin, which are richer in micas, the situation is more varied, although some general trends can be detected. There is a predominance of compositions corresponding to detrital micas close to or in some cases coincident with the muscovite. There is a clear phengitic trend, the illitic character is a minor component and there is no relation between the chemical composition and the age of the samples.

Smectites. The quantitative variation in the different cation groups is summarised in Table V.5.

The similarity between the smectite in the Agost and Caravaca sections is clear (Fig. V.7), both being clearly dioctahedral, as can be seen by their position in the binary diagram in Fig. V.8. The representation in the ternary diagram in Fig. V.9 shows that some distinctions can be made in the overall homogeneity of the dioctahedral smectites.

1. Most of the particles analyzed are located in the field of Al-smectites, i.e. within the AlAl-AlFe-ALMg triangle. Many of them correspond to Fe-beidellites (field 1), which would be equivalent to the so-called nontronitic beidellites in Tables IV.3 and IV.6, and some others correspond to Fe-montmorillonites (field 2).

2. Some of the particles analyzed are located in the FeMg-ALMg-AlFe triangle. Smectites of similar composition were interpreted by Brigatti (1983) as intermediate between nontronites and "non-ideal", Fe-rich montmorillonites, following the nomenclature of Schultz (1969). They could be equivalent to what we have called (Tables IV.3 and IV.6) beidellitic nontronites, following the ideas of Caillère et al. (1982), whereby they are considered to be beidellite when Fe³⁺ is lower than 0.5 and nontronite when Fe³⁺ is higher than 1.

3. No sample corresponds to compositional field 3 (nontronite) as represented in Fig. V.9. However, according to the criteria of Caillère et al. (op.cit.), the presence of nontronitic particles is clear (Tables IV.3 and IV.6).

4. A trend to higher Fe contents in the smectites from the lowermost Danian can be inferred from the diagram in Fig. V.9. The smectites from the K/T layer occupy intermediate positions between these and the uppermost Maastrichtian smectites.

Palaeoenvironmental significance of the clay mineral associations in the Cretaceous-Tertiary boundary.

The clay mineral associations are sensitive to environmental modifications, including climatic changes, erosive processes, tectonic activity, variations in oceanic circulation and volcanic activity (Chamley, 1989; Robert & Chamley, 1990).

The mineralogy of the clay minerals found in the K/T sections studied by different authors is relatively varied. Table V.6 summarises the most significant aspects of some of these sections.

Different explanations have been suggested for these mineral associations, according to whether the researchers support the extraterrestrial or terrestrial hypotheses, whose basic arguments can be summarised as follows.

Extraterrestrial causes. While investigating the K/T boundary in the Stevns Klint (Denmark) section, Kastner et al. (1984) found Mg-smectite to be the only mineral in this sediment layer, as opposed to the presence of illite, interstratified illite-smectite and quartz in levels above and below the K/T boundary. These authors interpreted the exclusive presence of smectite and its high $\delta^{18}\text{O}$ value as suggesting *in situ* formation by alteration of glass. They also proposed the genesis of this smectite by extraterrestrial impact, rather than from volcanic glass in a marine environment, because of the high Ir and Au content and the negative Ce anomaly.

Pollastro & Pillmore (1987) maintain a similar hypothesis in a study of a K/T sequence in Mexico and Colorado (Raton Basin, USA), where the K/T boundary layer is made up of well crystallised kaolinite and interstratified illite-smectite, associated with shocked quartz and anomalies in Ir, Cr and other elements.

Similar conclusions were reached by Bohor et al. (1984) and Bohor et al. (1987) in their study of the K/T in a continental series with palaeosoil development in the "Lance Formation" in Dogie Creek (Wyoming, USA).

Terrestrial causes. Supporters of this theory emphasise that the anomalies detected in the K/T, including the mineralogical anomalies, may be related to intense, widespread volcanic activity (Courtilot & Cisowski, 1988; Hallam, 1987). For example, Rampino & Reynolds (1983), in their study of clay minerals at four locations in western Europe and northern Africa, conclude that there are large differences between the clay minerals in the K/T at each location.

For these authors, the smectite in the sediments at Nye Klov and Stevns Klint (Denmark) was caused by alteration of volcanogenic material. In the sections at Caravaca (Spain) and El Kef (Tunisia) they suggest that the smectite is the product of the alteration of volcanic material, and the kaolinite would be the result of terrigenous supply or bentonite alteration.

To leave the discussion of smectite for the moment, it should be pointed out that, in the Betic Cordillera sections:

- the same clay minerals are present in the K/T sediment layer as in the levels immediately above and below, as also occurs in other sequences (Walvis Ridge, El Kef, Gubbio, Nye Klov), in contrast to the description by Kastner et al. (1984) of the Stevns Klint sequence.
- the characteristic association of the K/T in the Agost and Caravaca sections includes clearly detrital minerals, such as illite, kaolinite, chlorite and, perhaps, palygorskite.
- there is an increase of detritism in the levels near the K/T in these sections. Thus there is a clear increase in quartz content up to 17 cm above the K/T in the Agost section (Table IV.1) and up to level CA-7, 4 cm above the K/T limit in the Caravaca sequence (Table IV.4).

Similarly, we should also point out the increase in kaolinite in the Danian levels at Agost (Table IV.1), which is clearly perceptible up to 23 cm above the K/T. This is less clear in the Caravaca section, although the highest contents also appear in the Danian samples.

These percentages of kaolinite are similar to those found in the uppermost Maastrichtian (Tables IV.1 and IV.4, Fig. V.3). In other words, the kaolinite content decreases just at the level of the K/T limit in these sections. The higher abundance of this mineral in the uppermost Cretaceous and lowermost Danian has also been detected in the sections at Gubbio and El Kef.

Geochemical data, in particular the high values of the detrital index D (over 0.6) ($D = Al/Al + Fe + Mn$, Chamley, 1989) found in the layers immediately above and below the K/T at both Agost and Caravaca, indicate that detrital supply during these intervals was significant, following Chamley et al. (1984). The values of the D index agree with those of the Ce/Ce^* ratio. At both Agost and Caravaca the values are 0.81 in the uppermost Maastrichtian and between 0.90 and 0.71 in the lowermost Danian.

The characteristic illite-R1 illite/smectite-kaolinite-chlorite association in the Basque-Cantabrian Basin sequences also reflects the presence of inherited minerals. As in the Betic Cordilleras, the mineralogy of the K/T boundary layer in all the sections from the Basque-Cantabrian Basin is qualitatively the same as in the uppermost Maastrichtian and lowermost Danian.

Chlorite is scarce in the Biarritz, Hendaya and Sopelana sections, where it invariably appears as a trace mineral. However, its presence is very well defined in the Monte Urko and

Zumaya sections (Fig. V.4). The kaolinite contents in the K/T sediment layer vary from one section to another and from Maastrichtian to Danian.

The detrital index *D* in the sequences of the Basque-Cantabrian Basin is invariably higher than in the Betic sections, which confirms the higher, more homogeneous detrital influence in the former.

The detrital micas and chlorite are minerals inherited from the rocks of the source area. Kaolinite must be considered to come from soils developed in the source area under semiarid climatic conditions, such as those prevailing in this peri-Atlantic domain during the Cretaceous and most of the Tertiary, following Chamley (1979) and Miller et al. (1987). Abundance of kaolinite in some of the sequences studied here would indicate the relative proximity of emerged reliefs, which is particularly true during the Palaeocene, represented in this sector by facies deposited in a regressive regime (Ramírez del Pozo, 1973).

R1-type interstratified illite-smectite was detected in the Basque-Cantabrian Basin. This type of interstratified minerals was also found in other sections of the northern part of this Basin by Aróstegui et al. (1991), who related their genesis to the degree of diagenesis. This would explain the absence of smectite as an independent mineral phase in the Basque-Cantabrian Basin sections.

Smectites are only present in the Betic sections, where they are found in both the lowermost Danian and uppermost Maastrichtian, although their proportions increase significantly in the K/T boundary layer (Fig. V.3). As mentioned above, this is the major, most characteristic mineral in the Agost and Caravaca sections. The group includes a large number of minerals of diverse origin. Chamley (1989) summarised six possible genetic schemes (Fig. V.10).

In the Agost and Caravaca sections the most significant facts are:

1. All the smectites are dioctahedral. Their chemical composition is similar in both sections. There are no significant differences between the Maastrichtian, lowermost Danian and K/T layer smectites.
2. Most of the smectites are Fe-rich beidellites or beidellitic nontronites, following the nomenclature recommended by Caillère et al. (1982). Some particles present nontronite compositions.
3. Their position in a ternary Al^VI -Si-(Fe+Mg) diagram corresponds to the area of smectites derived from alteration of volcanic rocks (Fig. V.11).
4. Comparison with other smectites derived from alteration of volcanic rocks or sediments for which such a genesis has been proposed (López Galindo, 1986) reveals close compositional similarity (Figs. V.12 and V.13).

In our opinion, the facts summarised above could indicate a single genesis for the smectites of the uppermost Cretaceous, the K/T layer and the lowermost Danian. This contradicts the idea of Kastner et al. (1984) for the Stevns Klint sequence, where the K/T sediment layer is made up of Mg-smectite, interpreted as originating in the isochemical alteration of impact material.

López Galindo (1986) suggested halmyrolytic alteration of submarine volcanic rocks as a possible source of the extreme richness in smectite of the Middle Cretaceous black-shale facies in the Subbetic Zone of the Betic Cordilleras. The smectites studied in this thesis could have the same origin, given their compositional similarity, although in this case no traces of opal or zeolites were detected. Nonetheless, the Agost and Caravaca smectites could also result from erosion of soils developed on volcanic material or generated under warm, hydrolysing climatic conditions. Regarding the latter hypothesis, the emerged Prebetic areas at this time (Fig. III.2, b) could have acted as source area. In the K/T boundary layer, a significant alteration of the spherules to smectite cannot be discounted, as Smit et al. (1992a) have observed in the K/T boundary section of Beloc (Haiti).

The most significant conclusions are:

- 1. The Cretaceous-Tertiary boundary is characterised by the presence of two clay mineral associations. Smectite-kaolinite-illite-(palygorskite-chlorite) in the Betic Cordilleras; Illite-R1 illite/smectite-kaolinite-chlorite in the Basque-Cantabrian Basin.*
- 2. All the minerals identified appear normally in the sedimentary environments and soils.*
- 3. There is therefore no mineralogical anomaly with a single origin that could be related to an extraterrestrial cause. On the other hand, as mentioned in Point 1 above, the clay minerals in the sections studied are controlled by the surrounding source areas and by the geology of the depositional basin.*
- 4. The predominant climate in the period studied was warm enough, with variations in humidity, to encourage smectite genesis from soils developed on emerged areas, as indicated by the abundant existence of Al-Fe beidellites. The presence of important quantities of kaolinite, as in the Basque-Cantabrian Basin, is related to the proximity of emerged areas and a warm-humid climate responsible for the development of this mineral in soils in well drained areas.*
- 5. The clay mineral association in the Betic Cordilleras could have been affected by volcanic activity, given the abundance of smectite and its compositional similarity to smectites originating in the alteration of volcanic rocks. In the K/T boundary layer the smectite could also be partly related to the alteration of the spherules.*
- 6. Local tectonic instability is also a factor to take into account. This may have been responsible for increased erosion in emerged source areas in both the Betic Cordilleras*

and the Basque-Cantabrian Basin. It would have caused high illite and chlorite contents originating in erosion of rocks and the increase in kaolinite and, partially, smectite originating in erosion of soils.

7. *The diagenetic effect is especially clear in the sections of the Basque-Cantabrian Basin, except for Monte Urko. This would explain the absence of smectite in this basin.*

V.2. THE SPHERULES OF THE CRETACEOUS-TERTIARY BOUNDARY

In the sections studied here, the spherules correspond to different compositional types (Chapter IV, Section IV.1.2) which are discussed below. Particular attention will be paid to: composition, morphology, texture and origin (precursor material, association with other anomalies).

K-feldspar spherules

The nature of K-feldspar

Smit & Klaver (1981) were the first to describe the K-feldspar spherules at Caravaca. These authors suggested that the spherules were formed at high temperature, since the feldspar corresponded to high temperature sanidine and the type of textures could indicate rapid cooling. Their conclusion was that the spherules originated as drops of molten impact material.

Despite the fact that the morphologies, similar to those of microtektites, and fibroradial textures (Plates IV.13, IV.14, IV.15 a-f) do not initially suggest a diagenetic origin, our interpretation is that there is, nonetheless, a body of evidence indicating that the feldspar is of diagenetic origin and formed at low temperature.

(1) This is not high temperature sanidine, but a moderately ordered feldspar which, according to the parameters obtained (Chapter IV, Section IV.1.2), could correspond to orthoclase or adularia.

(2) The composition corresponds to an end-member of the alkali series with very low Na content (Table IV.21).

(3) The $\delta^{18}\text{O}$ SMOW value is + 27 ‰ according to Epstein (1982) and DePaolo et al. (1983), which corresponds to a low temperature origin (Fig. IV.14). This value is, moreover, close to that obtained by us in isotopic analysis of the carbonate from the K/T boundary sample. Thus, $\delta^{18}\text{O}$ SMOW is + 28.35 ‰ at Agost and + 29.12 ‰ at Caravaca, which indicates equilibrium with authigenically formed minerals.

(4) Our discovery of pollen grains replaced by feldspar (Plate IV.15 g, h) both on the surface of some spherules and in the sediment from the K/T boundary suggests that the feldspar could have replaced certain other particles.

Consequently, the morphology and texture type indicate that the K-feldspar replaced other material formed in different conditions, probably as the result of an impact.

In the case of the K/T boundary, feldspar genesis could agree with the isochemical models of Kastner & Siever (1979), according to which the components necessary for feldspar formation may be present in the detrital phases and the silica required may also originate in the dissolution of siliceous organisms. If we consider the possible presence of mafic material (see below) originating in the supposed cloud of material generated by an impact, hydrolysis of this material would have produced considerable quantities of dissolved silica and other elements necessary for feldspar authigenesis. There may also have been an important contribution of clays and other detrital minerals, apart from the possible supply of alkalis by interstitial water. The stability field of K-feldspar could have been attained in these conditions, and this mineral would have almost completely replaced the original material.

Origin of the spherules

Montanari et al. (1983) suggested that these spherules had been diagenetically altered and that they corresponded to drops of basaltic composition produced by the impact of a meteorite in oceanic crust. Taking into account the fact that fibroradial and dendritic textures are typical of rapid crystallisation processes of feldspars (Lofgren, 1971), that dendritic textures are also typical of rapid crystallisation of pyroxenes and olivine (Bryan, 1972) and, moreover, that there is textural similarity with the clinopyroxenes found in spherules associated with the North American microtektite field (John & Glass, 1974), Montanari et al. (op.cit.) proposed that the spherules originated in the cloud of material produced by a supposed impact, and that they crystallized with a composition that could have varied from plagioclase to high percentages of mafic silicates.

Izett (1987) rejected the suggestion that the origin of the spherules was related to a possible impact on the basis of the following considerations: 1) the presence of K-feldspar particles with irregular morphologies, not always compatible with the globulous morphologies to be expected in impact genesis; 2) the absence of size-sorting; 3) the discovery of K-feldspar particles in the levels immediately above and below the K/T boundary; 4) in his opinion, the texture is not similar to the textures of rapidly cooled silicate liquids presented by Lofgren (1971). Hansen et al. (1986) proposed that the spherules were of organic origin, specifically that they were the result of diagenetic replacement of algae.

However, the observations carried out during our research disagree with the considerations of these authors. The fact that there are K-feldspar particles with irregular morphologies, not compatible with globulous morphology, can be easily explained if we take into account the fact that, just as the feldspar replaced pollen grains, it could have replaced

different types of particle, which would account for the presence of other morphologies. Conversely, if impact genesis is not considered, how can we explain the morphological similarity of some spherules (Plates IV.13 and IV.14) with the morphologies normally presented by microtektites (Plate V.1)?

If, on the other hand, we consider deposition from a cloud of pulverised material in the atmosphere, distributed according to atmospheric currents and palaeocirculation, and that not all the material could have been deposited instantaneously at the same point, we may expect poor size-sorting of spherules, most of which would have similar dimensions, as can be seen in Plate IV.5 a, b.

Finally, the fibroradial textures observed at Caravaca (Plate IV.5 a, b) and dendritic textures (Plate IV.16 a-d) could resemble rapid cooling textures and exclude an organic origin. In general, the type of textures and morphologies observed contradict both an organic origin and the suggestion that the spherules are merely a diagenetic product. On the other hand, they are readily explained by consideration of the impact hypothesis. Although these spherules are not really microtektites, as they have occasionally been considered (e.g. Smit, 1984; Smit & Romein, 1985), they are microkrystites, in the sense of Glass & Burns (1987) and Smit et al. (1992).

Nature and origin of the precursor material

In the cases studied here, the microkrystites are diagenetically altered to K-feldspar, as explained above. What remains to be solved, therefore, is the nature of the precursor material, for which several propositions have been made (DePaolo et al., 1983; Montanari et al., 1983; Smit et al., 1992). However, no relict of the possible precursor material has as yet been described.

The cores we found for the first time in the feldspar spherules at Caravaca (Ortega Huertas et al., 1992, Ortega Huertas et al., in press) (Plate IV.17) could represent part of this material. The high percentage of C may suggest the presence of organic material, but the high Si, Al, Mg and Ca contents, among others, (Tables IV.22 and IV.23) exclude this hypothesis in our opinion. The composition of these cores does not correspond to any known terrestrial mineral or material, so it is difficult to categorically affirm its exact nature.

There is, however, some similarity with a type of extraterrestrial material, specifically the C-rich veins described in ureilites by Tomeoka & Takeda (1990). These authors proposed that the ureilites formed during planetesimal collisions or impacts on a planetesimal, as a result of the partial fusion and recrystallisation of material from carbonaceous chondrites. During this process the C would remain among the crystals that were formed as non-volatile graphite and diamond. These veins also contain Si, Al, Fe, Mg, Ca and S and are characterised by a relatively low average atomic number, similar to that of the cores detected by us.

A similar origin could therefore be possible in the case of the C-rich cores found in the Caravaca spherules. If an extraterrestrial body had reached the Earth at the end of the Cretaceous, the impact would have produced an immense cloud of pulverised material in the atmosphere. According to the model proposed by Melosh & Vickery (1991), after impact the material from the extraterrestrial body would vaporise first, at higher speed than the terrestrial material in the impact zone. All the molten material would expand until reaching lower pressure and density, when it would undergo fragmentation in drops, whose diameter would depend on superficial tension, kinetic energy, density of the liquid and the strain produced. After fragmentation, another generation of molten drops would occur in the most energetic part of the cloud of material produced by the impact, as the material reached the vapour phase-liquid phase limit. These spherules could, therefore, derive from the more energetic part of the impact cloud, where composition would be more mafic, since the contribution of extraterrestrial material would have been considerable. On the other hand, the material from the impact zone, which would make up the less energetic part of the cloud, would give rise to the tektites remaining closest to the area of the supposed crater.

If the C-rich cores of the K-feldspar spherules at Caravaca represent extraterrestrial material, then they are compatible with the impact hypothesis suggested above. We must also consider that, except for C, the composition of the cores is similar to a mafic-type composition (Table IV.22 and IV.23), which agrees with the genetic model already mentioned. The cores could thus constitute a residue of the precursor material of the spherules. However, diagenetic processes have considerably altered the sediment layer of the K/T boundary, so that it is also to be expected that these cores have undergone a compositional modification. In fact, the Pb or Zn contents (Table IV.22) could in part be the result of diagenetic alteration, and the material found in the cores could itself have been concentrated during diagenetic replacement of the supposed clinopyroxene.

At present we only have at our disposal the results of laser ablation system analysis of one core. Also the concentrations of some elements are close to the detection limit and cannot therefore be taken as definitive. Nonetheless, it is significant that a low REE content was detected together with a high concentration of platinum group elements (Table IV.24). The high content of Ir (0.59 ppm) and other elements of this group can only be explained by considering an extraterrestrial origin. These elements do not present chondritic abundance, but the presence of S would explain the formation of sulphur phases, that would concentrate Pd in particular, which is the most abundant platinum group element (17.2 ppm) in this core.

Fe-oxide spherules

This term includes all the spherules found in the K/T boundary sediment layer that are made up of a mixture of iron oxides and hydroxides. These spherules are particularly abundant at Agost and have been observed to a lesser extent at Caravaca and in some sections (Monte Urko, Biarritz) of the Basque-Cantabrian Basin (Chapter IV, Section IV.1.2).

Two types of spherules can be distinguished by textural characteristics: spherule aggregates with framboidal textures and spherules with morphologies similar to those of microtektites.

Spherule aggregates with framboidal textures

These are, in fact, pyrite framboids. Despite the fact that the pyrite crystals are pseudomorphosed by Fe oxi-hydroxides, the textural evidence is clear. In addition, the S relicts in these spherules (Table IV.20) confirm the presence of pyrite (Plates IV.10 and IV.11). Considering the conditions created after the extinction of most of the marine fauna at the end of the Cretaceous, the accumulation of a large amount of organic material could have given rise to the formation of pyrite. The formation of framboids is still the subject of debate, several hypotheses having been proposed: inorganic origin (e.g. Love & Amstutz, 1966; Love, 1971), replacement of organic spheroids, gas bubbles (Rickard, 1970) or even pyritisation of microflora (Javor & Montjoy, 1976). However, the direct participation of organic material, not only in the formation of the framboids, but also in their conservation, seems to have been confirmed (e.g. Georgakopoulos et al., 1991).

Pyrite formation could have reached considerable development during early diagenesis of the sediment, forming not only framboids, but also octahedral crystals (Plate IV.9) that cover the surface of some microkrystites (Plate IV.9 a, b) and are normally found in environments rich in organic material (O'Brien & Slatt, 1990). The pyrite must have replaced some microkrystites, whose morphology could have been inherited by many framboids.

The pyrite has not been conserved as such, since the sediment is considerably altered, so that both the framboids and the octahedral crystals and, in general, most of the microkrystites have been replaced by Fe oxi-hydroxides. Its composition is similar to that of goethite, although pure goethite cannot be expected, but rather, in many cases, a mixture of iron oxides and hydroxides.

Spherules with morphologies similar to microtektites

The other type of spherules (Plates IV.6 and IV.7) has morphologies similar to microtektites. These have been diagenetically replaced by Fe oxi-hydroxides and do not present framboidal textures, but this does not mean that some framboids (Plates IV.10 and IV.11) have not replaced microkrystites. In general, textures are not observed, but when they are present they are fibroradial (Plate IV.8 a, b, c, f) and dendritic (Plate IV.8 d, e), which, together with their morphology, indicates microkrystites. These microkrystites have morphological similarity both with microtektites found on Earth and lunar spherules (Plate V.1).

We have observed a wide range of morphologies at Agost (Plates IV.6 and IV.7), to which the models proposed by Fulchignoni et al. (1971) could be applied (Fig. V.15).

Another interesting feature is the texture presented by these spherules. According to Smit et al. (1992), most of the goethite spherules do not present crystalline textures. In this thesis, however, we demonstrate for the first time that crystalline textures do in fact exist in microkrystites diagenetically altered to goethite in the Agost section (Plate IV.8). These textures are, moreover, similar to those found in the K-feldspar spherules (Plate IV.15 a, b) and also to those observed by Smit et al. (1992) in the clinopyroxene spherules at Shasky Rise in the Pacific (Smit et al., *op.cit.*). In our opinion, these similarities are evidence of a common origin for these types of spherules.

Pyrite spherules

Spherules of this composition can be observed at Zumaya. In general only spherical morphologies were observed (Plate IV.2 d), whose composition invariably consisted of very As-rich pyrite. Framboidal textures were not observed.

The following general conclusions can be made:

1. The globulous morphologies presented by these microkrystites are similar to those of microtektites. Their textures are similar to rapid cooling textures, which suggests impact-related genesis.
2. The material pulverised by the impact was diagenetically altered. The composition of the microkrystites observed in the K/T boundary sediment differs (K-feldspar, iron oxides, pyrite, nontronite) according to the history and degree of diagenetic alteration.
3. The morphological and textural similarities between the microkrystites altered to K-feldspar and to iron oxides suggest a common origin and the same precursor material.
4. These microkrystites could derive from the most energetic part of the cloud of material pulverised by an impact, where more mafic spherules would have condensed, according to the model by Melosh & Vickery (1991). Genesis in these conditions would explain the segregation of carbonaceous material. In this sense the C-rich cores could represent a residue of the precursor material.
5. The composition and structure of such cores could have been partially altered during diagenetic processes, but basically reflect the composition of the precursor material of the microkrystites.

V.3. GEOCHEMISTRY

One of the most significant characteristics of the Cretaceous-Tertiary boundary is the marked enrichment in several chemical elements (Tables IV.32 to IV.46), and also a clear change in the isotopic composition of C, O and Sr (Tables IV.53 and IV.55).

V.3.1 Major and trace elements

For ease of comprehension this Section has been structured as follows:

- *Nature of the geochemical anomaly.*
- *Magnitude of the geochemical anomaly.*
- *Origin of the geochemical anomaly.*
- *Relationships among the chemical elements.*

Nature of the geochemical anomaly

It is quite clear that the K/T boundary is characterised by either an enrichment or an impoverishment in different elements (Figs. V.16 to V.22).

Magnitude of the geochemical anomaly

One way of discovering the magnitude of the geochemical anomaly is by comparing the results obtained in the K/T layer with other samples. Figs. V.23 to V.29 therefore represent the normalisation of the sample from the K/T boundary in comparison to others used as reference. The latter were: a) a Tertiary sample located in the interval 15 to 30 cm above the K/T limit; b) a Cretaceous layer 13 to 38 cm below the K/T limit. Given the homogeneity normally present in Cretaceous samples, the sample chosen can be taken as reference for the average contents of these elements. The comparison is completed by: c) normalisation to shales (Turekian & Wedepohl, 1961); d) normalisation of the K/T layer as regards the overlying sample.

The highest geochemical enrichments in the K/T layer took place in the Betic Cordilleras. In summarised form we can say:

1. The K/T layer is invariably enriched in all the elements represented, except for Mn and REE, both when compared with shales (Figs. V.23A, V.24A), and with samples from the Tertiary (Figs. V.23B, V.24B) and Cretaceous (Figs. V.23D, V.24D), or with the layer directly overlying the K/T boundary (Figs. V.23C, V.24C).

2. The intensity of the geochemical anomaly, as regards the Tertiary and Cretaceous samples, is similar in the Agost and Caravaca sections (Figs. V.23B and V.24B, V.23D and V.24D).

3. The K/T anomaly is less marked in comparison with the Danian sample located immediately above the K/T boundary (Figs. V.23C, V.24C). This suggests the continuation of some geochemical enrichment in the post-K/T layer.

In the Basque-Cantabrian Basin the following facts are relevant:

1. Except for the Zumaya section, the geochemical anomaly in the K/T is less intense than in the Betic Cordilleras.

2. In general, there is a negative geochemical anomaly in Mn and REE, and a positive anomaly in As, Sb, Pb, Cr, Co, Ni, Zn and U in comparison to the Cretaceous and Tertiary layers furthest from the K/T boundary (Figs. V.25 B,D; V.26B,D; V.27B,D; V.28B,D; V.29B,D).

Origin of the geochemical anomaly

The origin of these anomalies has also been the subject of debate in the context of the two main (extraterrestrial and volcanic) hypotheses concerning the extinction at the end of the Cretaceous. Part of the enriched elements in the K/T boundary, such as Fe, Ni, Cr or Co, have been attributed to an extraterrestrial source (e.g. Ganapathy, 1980; Strong et al., 1987; Gilmour & Anders, 1989), however, it is clear that the K/T boundary is enriched in typically terrestrial elements. Fig. V.30 shows the normalisation to chondrites of the elements presenting anomalous concentrations in the K/T layer of the sections studied. It can be seen that the proportions of many elements are much higher than the chondritic contents (Table V.7). Specifically: Ti, V, As, Sb, Pb, U and REE in all the sections, and Cu and Zn in the sections from the Betic Cordilleras. The high proportions of these elements, especially As and Sb, have always been contradictory in the context of the extraterrestrial hypothesis. Smit & ten Kate (1982) suggested three alternative explanations: the influence of an extraterrestrial body of unusual composition, the characteristics of the impact zone, or the result of a very brief environmental change, concluding that the first of these alternatives is the most likely.

On the other hand, the supporters of the terrestrial hypothesis proposed a volcanic source as the origin of the enrichment in As, Sb or Zn and other elements (e.g. Officer & Drake, 1983; McLean, 1985; Officer et al., 1987). However, the proposal of the volcanism causing the Deccan basaltic eruptions, which seems to have been synchronous with the K/T boundary, as the source of the geochemical anomalies poses the following problems:

- The duration of the volcanic episode (Courtilot et al., 1988), which seems to have been too long to explain a more punctual phenomenon, such as the mineralogical and geochemical anomalies in the K/T boundary.

- The fact that this volcanic episode began before the K/T boundary, which has been confirmed by magnetostratigraphy (Courtilot et al., 1988).

- *The global distribution of the anomalies.*

- *In the continental and marine sediments nearest to the volcanic outflows there is no evidence of Ir enrichment, whereas in the K/T boundary section at Meghalaya, near the outflows, geochemical anomalies and Ir enrichment have been detected to which these eruptions do not appear to have contributed (Bhandari et al., 1988; 1993).*

There are marked differences between crustal and meteoritic abundance of the Pt group elements (see Section V.3.3). However, in the case of the other elements it is hard to evaluate the influence of the original source, taking into account the depositional conditions created, both in the sections studied and in other marine sections of the same age. Deposition took place in a reductive environment very rich in organic material, to which we must also add the possible effects of diagenetic alteration of the sediment. In the Agost and Caravaca sections abundant pyrite concentrated in the K/T boundary sediment layer, which meant an additional increase in the organic content. In his study of the Stevns Klint section, Keith (1982) proposed that the metals precipitated from seawater. However, concentration in this environment is not high (Table V.8).

The fact that all the enriched elements in the K/T layer at Agost and Caravaca (Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb and U) present good correlation suggests the existence of a common concentration mechanism, possibly related to the reductive conditions created after the extinction at the end of the Cretaceous. This could have masked and substantially modified the concentrations of the original source of these elements, so that it would be difficult to discover whether an extraterrestrial source was responsible for the high contents of Fe, Ni, Cr or Co.

The presence of spherules and the high contents of the Pt group elements certainly suggest a contribution of extraterrestrial material. These elements, which are very abundant in extraterrestrial materials, could therefore have originated in an anomalously enriched source.

These comments on the origin of the geochemical anomalies are equally applicable in the case of the Basque-Cantabrian Basin, although the behaviour of some elements is different in some of the sections studied. Truly anomalous concentrations of some elements, similar to those found in the Agost and Caravaca sections, are only reached in Zumaya. Concentrations in the other sections are not normally as high, and in many cases there is not even significant enrichment. This could be partially related to the preservation conditions of the K/T boundary sediment layer, as, in those cases where the layer is poorly preserved, the sample does not exactly represent the material of the K/T. In addition, differences in depositional conditions could also have affected the genesis and conservation of the anomalies. If the conditions were not always equally reductive, for example, we should not expect a significant geochemical enrichment.

*The last question to be considered in this section concerns the **rare-earth elements (REE)**. In the case of detrital sediments, since the REE do not fractionate during sedimentary*

processes, and their secondary remobilisation is not significant, the information we can obtain is relevant to the source area of the sediments, since the sedimentary particles conserve the chemical record of the source area (e.g. Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989; Condie, 1991). The clay fraction concentrates most of the REE, whereas the silt or sand fractions present lower contents, mainly due to dilution of quartz with a low REE content (e.g. Cullers *et al.*, 1979, 1987, 1988).

Adsorption to sedimentary particles is the main extraction mechanism of the REE dissolved in seawater. Their total content in the sediment and the development of Ce anomalies depend on the environment and the depositional conditions (Murray *et al.*, 1990). Thus a high continental influence with a considerable increase in sedimentation rate lowers the exposure time of the particles and, therefore, adsorption, with the result that the REE content decreases (Murray *op.cit.*).

In the Agost and Caravaca sections the REE present behaviour induced by the inherited minerals (illite-kaolinite and part of the smectite), although the presence of newly formed smectites in the K/T layer of the marine environment must also be taken into account. In the samples from the K/T boundary in both sections there is a marked decrease in the total REE content (Figs. V.16; V.17), also indicated by the normalisation to chondrites (Fig. V.31) and NASC (Fig. V.32). Smit & ten Kate (1982) that the decrease in REE content in the K/T layer at Caravaca could be the reflection of the extremely low values of this group of elements in extraterrestrial materials. However, our opinion is that, even assuming the presence of such material, its contribution must be significantly attenuated by that of terrestrial materials. The hypothesis proposed by these authors would not therefore be sufficient to explain the important decrease of these elements in the K/T sediment layer. The low REE contents in seawater and in basaltic rocks, whose alteration could be related to the origin of the smectites (Section V.1.2), would explain the impoverishment in the K/T boundary sediments at both Agost and Caravaca.

The concentration of sulphides in the K/T sediment layer is also significant, given that these mineral phases concentrate hardly any REE (Graup *et al.*, 1989). An example is the low REE content at the top of the Maastrichtian levels (Table IV.44) in the Hendaya sequence, where the pyrite concentration is particularly significant (Table V.1; Plate IV.1, e, f).

No significant anomaly in Ce was observed in the K/T boundary in any of these sections. The value of the Ce/Ce* ratio is 1 at Agost and 0.90 at Caravaca (calculated following Liu *et al.*, 1988). This coincides with depositional environments relatively close to continental margins, following the classification of Murray *et al.* (1990) according to the Ce/Ce* ratio, and is a characteristic also proposed for deposition of these sediments (see Chapter III).

No significant impoverishment in REE was observed in the sections of the Basque-Cantabrian Basin (Figs. V.18 to V.22). The K/T layers present normalisation to chondrites patterns and to NASC similar to those of the Maastrichtian and Danian samples (Figs. V.33 and V.34). The curves of normalisation to chondrites, with LREE enrichment and a basically flat

pattern for HREE, agree with sediment supply from the upper continental crust (acid rocks) (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989). The accumulation of sediments from emerged continental areas on passive margins, such as the deposit considered here, would mainly consist of recycling of sedimentary and/or plutonic and metamorphic rocks with slight volcanic contribution (Potter, 1978). The normalisation patterns of REE to chondrites obtained in this case are similar to those of post-archaic shales (McLennan, 1989).

Relationships among the different chemical elements

The statistical treatment of the data by correlation matrixes and Principal Components Analysis (PCA) is also useful in distinguishing different behaviours of the elements analysed. In the Agost and Caravaca sections, element behaviour is similar. The anomalously enriched elements in the K/T boundary correlate well (Tables V.9 and V.10). In PCA (Fig. V.35) 90% of the variance is explained by the first two components. Good correlation was also observed in the Agost section between detrital elements and minerals: Al_2O_3 - SiO_2 -Sc-Th-Zr-illite-kaolinite, with a correlation coefficient over 0.97. The second component separates basically detrital behaviour from that of the enriched elements linked to newly formed phases in the K/T boundary, as can be seen in Fig. V.35. In the Basque-Cantabrian Basin the results differ slightly from one section to another, although the separation of Mn from the other elements remains clear (Tables V.11 to V.15, Fig. V.36).

In conclusion, the following points are significant:

1. From the point of view of the geochemistry of the major and trace elements, the K/T boundary is characterised by a marked increase in Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb and U, with contents in many cases much higher than those to be expected in any type of sedimentary rock. In the Betic Cordillera sections there is a clear decrease in the Mn and REE contents in the K/T layer. In the Basque-Cantabrian Basin these elements do not present different behaviour to that of the Cretaceous and Tertiary samples.
2. Also from the geochemical point of view, the Agost and Caravaca sections are two of the best conserved records of the K/T boundary event.
3. A volcanic source for these anomalies should be considered a minor contribution, as the magnitude and intensity of the Deccan volcanism, which is synchronous with the K/T boundary, do not seem appropriate to explain a punctual anomaly and concentrations of certain elements that are not observed in products of volcanic alteration.
4. The extremely reductive conditions created after the extinction of most of the marine fauna at the end of the Cretaceous, together with the accumulation of organic material, could have encouraged the concentration of certain elements (Fe, V, Cr, Co, Cu, Zn,

As, Sb). However, no geochemical anomalies as high as those of the K/T boundary have been detected in anoxic sediments rich in organic material.

5. *The presence of high Ni, Co or Cr contents could suggest extraterrestrial contamination. Nonetheless, this fact in isolation does not constitute proof of an impact, since the contents of the original source could have been severely modified by the depositional conditions. However, the PGE anomaly and the presence of spherules together may support this hypothesis.*
6. *The anomalously enriched elements (Fe, Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn or Sb) generally present good correlation, which suggests similar enrichment mechanisms.*

V.3.2. TRACE ELEMENTS IN CARBONATES

Pelagic carbonates are found in an environment similar to that of their genesis, as interstitial water generally has salinity very close to that of seawater. This means that the carbonates only underwent slight transformations and can reflect the physical-chemical conditions of the ocean. The trace elements in carbonates therefore are potentially useful as palaeoceanographic indicators (Renard, 1985, 1986).

The incorporation of an element (A) in carbonate is controlled by Holland's equation (1963):

$$(A/Ca)_{\text{crystal}} = K_A (A/Ca)_{\text{seawater}}$$

Where K is the distribution coefficient. This coefficient can vary according to different factors: the mineralogical nature of the carbonate, precipitation rate, vital effect, temperature.

In general, none of these factors has a considerable effect on the palaeoenvironmental considerations that can be deduced from the trace element content in pelagic carbonates. The reason is that the mineral species is almost always the same (calcite), since pelagic organisms such as foraminifera and nannoplankton mainly produce calcite with a low Mg content, as indicated in the section on "Mineralogy of the whole sample".

In the case of the Cretaceous-Tertiary boundary, when one of the most important oceanic chemical crises in the history of the Earth took place, the palaeoceanographic changes must therefore have been reflected in the composition of the pelagic carbonates.

Figs. V.37 to V.41 show the variations in the trace element contents in the carbonates of the sections studied. The same interval has been represented in order to compare the different sections, except for Sopelana, where a considerably longer analyzed interval was available.

The following conclusions can be made:

1. *The fluctuations in trace element content in the carbonate phase reflect the variations in the depositional environment during the interval between the end of the Cretaceous and the beginning of the Tertiary.*
2. *The decrease in Fe and Mn content above the K/T boundary in the Agost and Caravaca sections may be the consequence of an oxygenation change in the environment, although decrease in activity on oceanic ridges cannot be discounted.*
3. *The Sr content also decreases in Tertiary levels, thus suggesting that there could be some influence of aragonite sedimentation on the platforms developed at the beginning of the Danian.*
4. *Except for those cases where dolomite contamination and supply by the insoluble fraction occur, the Mg content also seems to increase in the Tertiary, which may have global significance probably related to a decrease in hydrothermal activity.*
5. *Other trace elements such as Na or K offer no information on the depositional environment, as the supply due to the insoluble residue of the sample is important in the case of K. As regards Na, the fluctuations do not seem to be related to the changes at the K/T boundary.*
6. *Cr, Ni and Zn contents are high above the K/T limit. Although influence of the insoluble fraction cannot be discounted, the fact that Tertiary samples, with a carbonate percentage similar to that of Cretaceous samples, present a higher content in these elements, suggests that the carbonate could have precipitated in an environment rich in these elements.*

V.3.3. PLATINUM GROUP ELEMENTS (PGE)

The formulation of extraterrestrial hypotheses to explain the mass extinction at the end of the Cretaceous was initially based on the high Ir content in the K/T layer sediments. Anomalous Ir concentrations have been detected in both marine and continental sections widely distributed over both hemispheres (Fig. 1.2). However, our opinion is that, although generally only the Ir anomaly has been considered, the anomaly in fact affects all the PGE. Nonetheless, Ir is the element of major interest, as its concentration in continental crust is, in comparison to its meteoric abundance, even more marked than the other PGE, according to the data on relative abundances provided by Mason & Moore (1982).

The results obtained in this thesis (Table IV.46) show that both Ir and the other PGE are found in the K/T boundary layer in much higher concentrations than could be expected in

any other type of sediment. Table V.9 summarises the Ir concentrations in some of the best known sections of the K/T limit, also including the results obtained by us.

The crustal abundance of the Pt group elements and Au is very low, whereas they are very abundant in extraterrestrial materials (Table V.18). However, some authors have suggested that the Ir could have been provided by volcanic sources. Zoller et al. (1983) and Olmez et al. (1986) found Ir enrichment in the gaseous emissions of Kilauea (Hawaii). In the Lewis cliffs of the Beadmore area in the Antarctic, high Ir concentrations (7.5 ppb) have also been detected in layers of ash deposited several thousand km from the original source, which was probably a group of volcanoes known as the Pleiades (Koeberl, 1989). The Ir is found in association with an enrichment in As, Sb and typically volcanic elements.

Nonetheless, in the case of the K/T boundary, the Ir anomalies do not present an association with clearly volcanogenic products and, in many cases, the PGE concentrations are also too high to be simply explained by a volcanic source. In addition, the required magnitude of the volcanic episode seems to be incompatible with the volcanism proposed as being responsible for the Cretaceous-Tertiary event, which produced the extensive eruptions of Deccan basalts (Deccan Traps) and was partially synchronous with the events occurring at the end of the Cretaceous. The period over which this volcanism extends seems excessive if we are to explain phenomena of a sudden nature, such as the mass extinction or the mineralogical and geochemical anomalies of the K/T boundary. Recently, Bhandari et al. (1993) analyzed the trace element contents in sediments intercalated between the Deccan basalt flows and in the nearby K/T boundary section at Meghalaya. These authors concluded that the volcanic contribution is insufficient to explain the Ir anomaly in this section.

An impact hypothesis (Alvarez et al., 1980) would, however, more easily explain the PGE anomalies, as these elements present very high concentrations in extraterrestrial materials, in comparison with those of the mantle, which is the only probable terrestrial source for these elements (Table V.11). Contribution of cosmic material could, therefore, cause an anomaly in this type of element.

There are, however, some characteristics of the Ir anomaly in the K/T boundary sections that have been used to contradict the suggestion of an extraterrestrial event at the end of the Cretaceous:

1. The trend towards Ir enrichment below the K/T limit, as also observed in the sections studied in this thesis (Fig. V.42).
2. The fact that the PGE and Au are not always present in chondritic abundance (e.g. Tredoux et al., 1989).

Ir enrichment below the K/T limit has been used by some authors (e.g. Officer & Drake, 1983) to support the argument of a longer time span of the event marking the end of the Cretaceous. Rocchia et al. (1987) also indicate a higher Ir content than expected in the

uppermost Maastrichtian levels of the Stevns Klint, Caravaca and Biarritz sections. Likewise, Crocket *et al.* (1988) detected that the enrichment in the Gubbio section extends approximately two metres above and below the K/T limit, and therefore considered that a period of volcanic activity would explain the Ir anomaly more satisfactorily than a supposed extraterrestrial impact. A later study of the same section (Rocchia *et al.*, 1990a) indicated the presence of secondary Ir peaks, interpreted as indicating that the K/T boundary event was of longer duration than that corresponding to a single impact. Rocchia *et al.* (1988) also detected Ir peaks above the K/T limit, which we have also observed in the study of this section (Fig. V.42). No secondary Ir peaks were observed in the other sections studied by us. However, although the highest concentration is found in the sediment layer marking the K/T limit, the Ir enrichment clearly continues above the K/T limit for a considerable period (Fig. V.42).

The second argument used both for and against the extraterrestrial hypothesis is based on the normalisation to chondrites patterns of the Pt group elements. Ganapathy (1980) considered that, apart from a high concentration, the PGE at Stevns Klint also presented flat trends similar to chondrites, which was proof of their extraterrestrial origin. On the contrary, Tredoux *et al.* (1989) proposed that the patterns obtained for the sections in New Zealand (Woodside Creek, Needles Point and Chancet Rock) were similar to basaltic patterns (Davies & Tredoux, 1985). Since the patterns had a flat trend in the European sections, for which platinoid analyses were available, these authors suggested that the supposed impact occurring approximately 65 Ma could have had more influence in the northern hemisphere, whereas the southern hemisphere would have been more affected by a volcanic event.

Nevertheless, the normalisation to chondrites patterns in the sections studied here (Figs. V.43 to V.49) do not always present flat trends. A flat trend is indeed confirmed at Caravaca, as proposed by Kyte *et al.* (1985). Although there is some discrepancy in values (see Tables IV.44 and V.10), the general trend obtained is similar. Although the curve obtained at Biarritz is further from chondritic values, it also shows a flat trend. However, in all the other sections studied trends were obtained which do not resemble chondritic patterns. Should we therefore consider a different origin for the PGE in each case?

The answer to this question, together with the consideration of the extent of the Ir anomaly, requires some comment. Evaluation of the duration of the phenomenon, its nature and, in the case of an impact, the size of the supposed extraterrestrial body must take into account possible remobilisation phenomena undergone by both the Ir and the other PGE and Au. The different possible types of phenomenon are:

(1) *Atmospheric palaeocirculation.*

(2) *Bioturbation.*

(3) *Deformation.* Both possible symsedimentary deformations and later modifications due to tectonic phenomena could have caused alterations and redistribution of the material in the K/T limit sediment layer. Moreover, in many cases the existence of such phenomena implies that the

K/T boundary sediment layer is not well conserved, and so Ir contents can be lower, as in the Hendaya section.

(4) Resedimentation. This factor could explain the Ir enrichment above the K/T layer. If the material causing the anomaly was distributed globally, the supply of material to the sedimentary basins would have contained considerable quantities of Ir at the beginning of the Tertiary. Preisinger et al. (1986) attributed the characteristics of the Ir anomaly at Gossau (Austria) to this fact. The same phenomenon could also explain the double peak of the Ir anomaly at Sopelana (see above), together with the tectonic problems affecting this section. The high Ir content above the K/T boundary coincides with the presence of spherules, which suggests the presence at this level of material similar to that of the K/T sediment layer.

*(5) Microorganism activity. The processes contributing to remobilisation of platinoids in sedimentary environments are not well understood, among other reasons because, in most cases, they are present in concentrations that are very hard to detect. Recently Dyer et al. (1989) carried out different experiments to show that certain organisms (*Thiobacillus peroxidans* bacteria, *Metallogenium symbioticum*, certain types of cyanobacteria, such as *Plectonema*, *Aphanotheca* and *Phormidium* in fresh water, and *Microcoleus*, *Cynbya* and *Oscillatorius* in sea water, and *Penicillium chrisogenum*) can play an important role in Ir concentration.*

Microbial activity is therefore an important factor to be taken into account when speculating on the phenomenon marking the end of the Cretaceous. The considerations on the size of a supposed extraterrestrial impact (Alvarez et al., 1980) may not be valid if microorganism activity has modified the Ir content. In addition, certain types of organisms could have concentrated Ir and deposited it in nearby sediments.

At Stevns Klint and Caravaca, Schmitz et al. (1988) detected association of Ir with kerogen. At Stevns Klint almost 50% of the Ir is found in the kerogen and at Caravaca these authors detected an Ir concentration of 1.5 ppm, as against 33 ppb in the whole sample. Although the nature of the kerogen was not specified, it could basically consist of plankton remains and even bacteria. The Ir could be associated with the organic phase, either by intracellular incorporation by microorganisms, or by reduction and fixing of noble metals during decomposition of the organic material.

In the sections studied here, we have also observed a general increase in the organic C content in the sample from the K/T boundary in comparison to nearby levels (Table IV.52). Moreover, the association of organic material and platinoids has also been recognised in different types of sediment: the Zechstein Copper Shales in Poland (Kucha, 1982; Sawlowicz, 1991), algal mats (Dissanayake & Kritsokais, 1984), and in some C deposits (Vand del Flier-Keller & Fyfe, 1987).

In our opinion, bacterial activity is the process to be expected in the sediments of the K/T boundary. One piece of evidence is the abundance of pyrite in the K/T sediments, either oxidised as at Agost or Caravaca, or well conserved as in the case of the Zumaya section. As

Hsu & McKenzie (1990) proposed, at the beginning of the Tertiary, after the mass extinction, the ecological niches previously occupied by zooplankton at the base of the food chains would have been occupied by bacteria. In these remobilisation conditions dispersion or concentration of the PGE could have been considerable.

(6) Weathering.

(7) Residence times. *Hodge et al. (1985) indicated that Pt has a longer residence time and so the sediments deposited in equilibrium with sea water would also have a negative Pt anomaly. In the K/T layer of the Agost and Hendaya sections it is clear that this type of anomaly could be partially explained by this fact. However, this anomaly is not observed in all the sections studied, and so the Pt contents are not applicable as a general explanation. On the contrary, in most of the sections it is clearer in the Cretaceous and Tertiary sediments furthest from the K/T (Figs. V.43 to V.49), where this type of explanation may be acceptable.*

(8) Presence of complex-forming elements and pH and Eh conditions of the environment. *PGE mobility in the presence of other elements with which they could form complex ions has also been detected. Halogens, for example, have an important role in Ir extraction in volcanic processes, which explains the enrichment in the volcanic aerosols of Kilauea (Olmez et al., 1986). There are elements in the sedimentary environment that can also affect PGE mobility. Thus, for example, the fact that sea water is enriched in Pt rather than other PGE is because Pt forms more stable complexes with chlorides and bromides (Goldberg et al., 1986).*

During early diagenesis of the sediments, microorganism activity and the diffusion of Ir and other PGE could have considerably modified the concentrations of these elements. The magnitude of the Ir anomaly could therefore be a consequence of these phenomena. Robin et al. (1991) showed that at Caravaca, El Kef and in ODP borehole 716C, the distribution of Ni-rich spinels, considered impact markers, is much narrower than that of the Ir anomaly. This would prove the modification of this anomaly, if both Ir and spinels are two records of the same phenomenon.

The differences in the normalisation to chondrites patterns obtained for the different sections could also be a result of the postdepositional history of the sediment.

Our conclusions, therefore, are:

- 1. The PGE concentrations in the sections studied are in general much higher than those to be expected in sediments.*
- 2. The Deccan volcanism is synchronous with the K/T boundary, but the duration of this episode seems too long to explain a punctual anomaly in the K/T boundary sediment layer. In addition, no Ir anomalies have been detected in the sediments intercalated in the volcanic outflows of this region (Bhandari et al. 1993), so that the contribution of volcanism on a global scale seems unlikely.*

3. *The concentrations detected are too high to be simply explained on the basis of a lithogenetic precursor of terrestrial origin, even taking into account some of the processes mentioned above. On the other hand, the abundance of PGE in extraterrestrial materials suggests that a contribution of cosmic material could have caused these anomalies.*
4. *During early diagenesis microbial activity and the presence of complex-forming elements, together with the Eh and pH conditions of the environment could have substantially modified the original PGE concentrations. Differences in the normalisation to chondrites patterns in the different sections could also have resulted from these processes.*
5. *Resedimentation and tectonic processes could have modified the structure of the Ir anomaly, causing a double Ir peak, as in the case of the Sopelana section.*

V.5.3. CARBON AND OXYGEN ISOTOPES

Carbon isotopes

Marine sediments are an excellent palaeoceanographic record, as the isotopic composition of CaCO₃, which precipitates in equilibrium with sea water, largely depends on the $\delta^{13}\text{C}$ of the CO₂ in equilibrium with the HCO⁻ and CaCO₃ ions (Deuser & Degens, 1967; Went, 1968; Emrich, 1970).

*Organic productivity is the factor which directly or indirectly plays an essential role in the regulation of the isotopic composition of the CO₂ dissolved in the oceans. In the photic zone, ¹²C is preferentially consumed during photosynthesis. As a result, the organic material is enriched in ¹²C and impoverished in ¹³C in comparison with the CO₂ dissolved in the surface waters, where there is a relative enrichment in ¹³C, whereas in deeper waters the enrichment is in ¹²C. To this must also be added the fact that the oxidation of organic material at depth (the average $\delta^{13}\text{C}$ of marine organic material is -20‰, Berger & Vincent, 1986) produces CO₂ with a very depleted isotopic ratio (Deuser & Hunt, 1969; Duplessy, 1972; Kroopnick *et al.*, 1972). Because of these processes there is an isotopic gradient between the surface waters and the deep waters (Craig, 1970; Kroopnick, 1972; Broecker & Peng, 1982), which is reflected in a different isotopic composition of the benthic and planktonic foraminifera. The variations in $\delta^{13}\text{C}$ of pelagic sediments (benthic or planktonic foraminifera or whole sample) are therefore closely related to changes in biological productivity.*

These changes in productivity are naturally recorded in the isotopic composition of C in the sediments of the K/T boundary. In the specific case of the sequences studied in this Thesis, a significant decrease in the $\delta^{13}\text{C}$ value occurs across the boundary (Fig. V.50 and V.51). These results were obtained from analyses of the whole sample (see Chapter II on

Methodology), so that the $\delta^{13}\text{C}$ values reflect the composition of the HCO_3^- dissolved in surface waters, since the pelagic carbonates fundamentally consist of nannoplankton.

The decrease in $\delta^{13}\text{C}$ is a generalised fact that has also been detected in all the sequences of this age. A variation on a global scale must therefore occur in response to a phenomenon of the same scale. As a global explanation, several authors have underlined the importance of the transgressive/regressive cycles in the variations in $\delta^{13}\text{C}$ (Renard *et al.*, 1982; Renard, 1986). These authors base their hypotheses on the large-scale parallelism between the $\delta^{13}\text{C}$ curve throughout time and the curve of variations in sea-level by Vail *et al.* (1977). However, although the influence of the variations in relative sea-level is not discounted, it should be borne in mind that in the new eustatic curves of Haq *et al.* (1987, 1988) (Fig. V.x) the K/T boundary is not located at a moment of sharp sea-level fall, as is the case in the curve of Vail *et al.* (1977). The new proposals also represent a considerable improvement as regards the curve of Vail *et al.* (1977), which was exclusively based on seismic criteria.

Taking these considerations into account, the decrease in biological productivity at the K/T limit and, consequently, in the isotopic composition of C, seems to have little relation with transgressive/regressive cycles but, on the contrary, the catastrophic event at the end of the Cretaceous seems to have been the main cause of the anomalies, as considered above.

Since photosynthetic activity is the main factor regulating the isotopic composition of the CO_2 dissolved in the ocean, by preferential incorporation of ^{12}C in organic material, a decrease in biological productivity would entail a relative increase in dissolved ^{12}C and, therefore, a decrease in $\delta^{13}\text{C}$ of the pelagic carbonate.

Considering the magnitude of the extinction at the end of the Cretaceous, the decrease in $\delta^{13}\text{C}$ across the K/T boundary would be the immediate consequence of this phenomenon. A recovery in $\delta^{13}\text{C}$ values could also be expected once organic productivity had recovered, but this did not occur. Rather the negative signal of the isotopic composition of C continues for some time in the layers above the K/T boundary (Figs. V.50 and V.51), as is also found in other sections of the same age. Hsü & McKenzie (1990) explain this as being due to the decomposition of organic material in oceanic surface water at the beginning of the Tertiary.

The isotopic gradient in an ocean with "normal" organic productivity resulting from the preferential consumption of ^{12}C in oceanic surface water and decomposition of organic material at depth (Fig. V.53 A) would disappear if biological productivity ceased. Hsü & McKenzie (1985, 1990) refer to this situation as a "Strangelove" ocean (Fig. V.53 B), which would be comparable to the situation occurring in eutrophic lakes where seasonal variations in productivity cause collapse of the isotopic slope during the winter, when productivity is minimal (McKenzie, 1985). At the time of writing, data on the isotopic composition of the benthic and planktonic foraminifera in the sections studied were not available, although the phenomenon has been observed in the K/T boundary by other authors (Zachos & Arthur, 1986; Lindinger, 1988; Hsü & McKenzie, 1990).

At the beginning of the Tertiary, there were major, unusual phytoplankton blooms, probably resulting from nutrient accumulation in surface water (Perch-Nielsen et al., 1982). The ecological niches in the food chains that had previously been occupied by zooplankton would have been occupied by bacteria. In these conditions the bacteria would have become the main decomposers of phytoplankton, in a situation where would have been a surplus of usable organic matter in an ocean depleted in grazers. After death, the phytoplankton would have remained in the water column for some time, given their density and size, so that bacterial decomposition would have caused inversion of the isotopic slope (Fig. 53 C). This situation, called a "respiring ocean" by Hsü & McKenzie (op. cit.), would explain why the negative isotopic signal of C continued throughout the lowermost Tertiary.

The variations in the isotopic composition of organic material can also be interpreted in relation to environmental changes, specifically regarding the variations in the concentration of CO₂ dissolved in the ocean and the fluctuations in atmospheric P_{CO₂}. At the time of writing, only some data were available on the isotopic composition of kerogen (acid insoluble form of organic matter) in the Agost section (Table IV.54), although the changes detected here are similar to those in other K/T sections (Hollander et al., 1993). Just above the K/T boundary, a decrease in organic δ¹³C related to the "Strangelove" effect, and an increase in dissolved CO₂ are first observed (not observed at Agost, probably because of the low number of samples analysed). This decrease is followed by an increase in organic δ¹³C (also detected at Agost, Fig. V.54), which indicates a decrease in dissolved CO₂ in surface water as a result of intense nannoplankton bloom. This could have caused changes in atmospheric P_{CO₂} and consequent climatic instability (Hollander et al., op. cit.).

If we consider the similarity of this situation with that caused by annual changes in productivity in lakes, it can be seen that during periods of high productivity there is an increase in organic δ¹³C and a decrease in Δδ¹³C (dissolved inorganic C - organic C), which could be explained by a high demand for ¹²C during the period of high productivity (Hollander & McKenzie, 1991). Thus the increase in organic δ¹³C above the K/T boundary (following the decrease immediately after the K/T limit) would indicate an important reduction of CO₂ dissolved in surface water because of nannoplankton bloom. The surplus nutrients in the "Strangelove" ocean would encourage this process.

The equilibrium of a "Strangelove" ocean (with an increase in CO₂ dissolved in surface water) with the atmosphere would imply an increase in P_{CO₂}, causing a greenhouse effect and global warming. On the other hand, nannoplankton blooms could have caused a decrease in P_{CO₂} and subsequent cooling.

Although this biotic crisis is a phenomenon recorded on a global scale, in detail there are differences in the values obtained for the different sections, both in the case of those studied here and in others presented in the literature, and in the duration of the periods during which the isotopic signal of C was maintained.

Oxygen isotopes

Concerning $\delta^{18}\text{O}$, its traditional use as a palaeothermometer in *Sedimentary Geology* is based on the fact that isotopic fractionation under conditions of equilibrium in sea water is a decreasing function of temperature, since ^{18}O is fixed by carbonates in greater quantities than ^{16}O as temperature drops (Urey, 1947; Epstein *et al.*, 1951, 1953; Craig, 1965; Shackleton, 1973).

In the case of the K/T boundary, palaeotemperatures have been established on the basis of the study of foraminifera or even of the "fine fraction" (mainly made up of nannofossils), as long as comparison was possible between the results obtained from study of the latter and those obtained from the foraminifera. This also required a perfect state of conservation in order to avoid any possible diagenetic effect (Boersma *et al.*, 1979; Hsü *et al.*, 1982; Shackleton *et al.*, 1984; Zachos & Arthur, 1986).

Although diagenesis could have affected the isotopic composition of O in the studied sections, it does not completely eliminate the influence of palaeoceanographic changes on $\delta^{18}\text{O}$, except in the Monte Urko section.

In palaeoclimatic terms, the value obtained could represent a warmer period at the beginning of the Danian. The obtained results do not indicate important changes in the uppermost Maastrichtian interval. On the contrary, the K/T limit is marked by a decrease in $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. V.56), which could indicate global warming. The decrease in isotopic values in levels above the K/T limit (Table IV.53) would correspond to a cooler period. These changes could be related to the climatic variations caused by the fluctuations in CO_2 concentrations in the atmosphere, due to rapid changes in biological productivity following the K/T catastrophic event, according to the model of Hollander *et al.* (1993) mentioned above.

The most significant conclusions are:

1. As the carbonate composition in the samples analysed basically corresponds to nannoplankton, the changes in $\delta^{13}\text{C}$ detected in the lowermost Danian can be considered as the reflection of variations in the isotopic composition of CO_2 dissolved in oceanic surface water.
2. The variations in $\delta^{13}\text{C}$ in the samples studied are the result of a significant decrease in biological productivity at the K/T boundary.
3. The fact that the isotopic signal of C remains negative for some time in the lowermost Danian can be explained by the influence of bacterial decomposition of phytoplankton, following Hsü & McKenzie (1990).

4. The $\delta^{13}\text{C}$ of the organic material (kerogen) also indicates the environmental fluctuations related to the K/T. The increase in $\delta^{13}\text{C}$ of the kerogen and the decrease of $\Delta [\delta^{13}\text{C} \text{ (carbonate-kerogen)}]$ would be a consequence of intense monospecific blooms of nannoplankton in the lowermost Danian, following the model by Hollander et al. (1993).
5. In the sections studied, except for Monte Urko, postdepositional effects did not substantially modify the palaeoenvironmental record of $\delta^{18}\text{O}$, so that palaeoclimatic considerations can be made.
6. The K/T boundary is characterised by a decrease in the $\delta^{18}\text{O}$ values, which may indicate global warming. On the other hand, the isotopic values in overlying levels would agree with a cooler period. These changes would be related to the climatic variations caused by fluctuations in the concentrations of atmospheric CO_2 , due to the abrupt changes in biological productivity following the K/T catastrophic event (Hollander et al., *op. cit.*).

V.3.5 STRONTIUM ISOTOPES: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Strontium presents four stable isotopes in nature, of which ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.87%) and ^{88}Sr (82.53%) have a constant abundance, whereas the abundance of ^{87}Sr (7.04%) has undergone modifications throughout time, due to the increase in ^{87}Sr resulting from the radioactive disintegration of ^{87}Rb . This implies that the isotopic composition of Sr (conventionally expressed as $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) is a good indicator of different geological processes.

In the case of pelagic sediments, authigenic minerals (carbonates, sulphides, oxides, etc.) have a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio identical to that of the seawater in which they formed. However, allochthonous minerals, that are transported to the ocean as detrital particles, have a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio that depends on their age and on their Rb/Sr ratio (Faure, 1977, 1986).

Because of their abundance, the most interesting authigenic minerals to consider in pelagic environments are carbonates. During precipitation of carbonate, there is no fractionation of the Sr isotopes, so that they reflect the isotopic composition of Sr in seawater (Veizer & Compston, 1974). The isotopic ratio of Sr in seawater is thus determined by the isotopic ratio of the material supplying the Sr. Veizer (1989) distinguished the main supply sources of Sr to the ocean as: drainage by surface water, drainage by groundwater, interaction between seawater and the oceanic crust, and diagenetic flow, as processes of diagenetic recrystallisation imply loss of Sr.

The isotopic variation curves of Sr throughout time involve precise evaluation of the possible diagenetic effects, for which well-preserved foraminifera have normally been used. All the curves (e.g. Burke et al., 1982; DePaolo & Ingram, 1985; Koepnick et al., 1985; Palmer & Elderfield, 1985; Elderfield, 1986; Hess et al., 1986; DePaolo, 1987) show an increase of the isotopic ratio of Sr at the K/T boundary. The curve presents an inflection separating a rising

trend, with high values, at the end of the Cretaceous, from a trend towards lower, more stable values during the Tertiary (Fig. V.57).

In the case of the sections studied here, analyses were carried out on the carbonate fraction of the whole sample, given the scarcity of foraminifera in the Tertiary samples, and on the non-carbonate fraction, mainly represented by the silicate fraction (Figs. V.58 and V.59). As a result, the analysis of the bulk carbonate implies that the possible diagenetic effects must be taken into account.

Despite the very small interval in which these analyses were carried out (never less than 65 cm below, or more than 40 cm above the K/T), analysis of the carbonate fraction in the Agost, Caravaca (except for one Cretaceous sample) and Hendaya sequences gave results comparable to those indicated in the general curve of the evolution of the Sr isotope ratio. In the other sections, the range of values obtained is comparatively higher (Fig. V.57).

Although we cannot discount slight modifications in the values due to diagenetic effects, it is significant that in most of the sections there is a slight increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio at the K/T boundary (Monte Urko, Sopelana, Zumaya and Hendaya) or in the samples located directly above the K/T boundary, as in the Agost section.

On the basis of the study of foraminifera samples from DSDP boreholes, Martin & MacDougall (1991) recorded a slight, but abrupt increase in this ratio within the general inflection of the evolutionary curve of the Sr isotope ratio during the period of the K/T boundary. The isotopic variations detected by us therefore agree with these authors' data and seem to be a generalised phenomenon.

The increase of this ratio in the K/T boundary layer would reflect an abrupt supply of radiogenic ^{87}Sr to the basin at this time. Several hypotheses have been proposed to explain this phenomenon. Javoy & Courtillot (1989) also detected an increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and proposed that it occurred over a period of approximately 2 Ma as the result of an episode of intense acid volcanism preceding the Deccan Trap volcanism. This would have caused a broad distribution of ash which, once deposited in the ocean, would have caused the isotopic anomalies. However, this hypothesis does not seem entirely satisfactory, as volcanism of this magnitude should have been more clearly reflected in the geological record than by the isotopic signal of Sr alone.

Martin & MacDougall (1991), on the other hand, considered that the increase in continental weathering produced by acid rain after impact of an extraterrestrial body would have been responsible for the increase in the Sr isotopic ratio.

If we consider, then, that the source was terrestrial, supply must necessarily have come from the continental crust, where ^{87}Sr is more abundant, since the Rb/Sr ratio is comparatively higher than in the oceanic crust or the mantle.

In addition to the study of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the carbonate fraction, we should also consider the values obtained by analysis of the *non-carbonate fraction*. In this case the composition of Sr is highly variable. This indicates that the isotopic composition of the allochthonous fraction is not in isotopic equilibrium with seawater, and thus constitutes a record of the sediment source.

In all the sections studied there is a significant increase of this ratio in the non-carbonate fraction (Fig. V.57). This can be explained by a relative increase in the proportions of acid material in the normal sediment supply to the basin, which progressively decreases away from the K/T boundary. Such an increase would have been the result of higher continental weathering, that would have increased the relative proportions of material with a higher isotopic ratio from the continent.

The similarity of the values obtained in the samples from the K/T boundary is also significant:

- Agost (0.70773) and Caravaca (0.70793).
- Monte Urko (0.71095) and Sopelana (0.71015).
- Zumaya (0.70808), Hendaya (0.70876) and Biarritz (0.70938).

This implies the existence of different supposed source areas for each of these cases.

Our conclusions are:

1. The isotopic analyses of the carbonate fraction show an increase of the isotopic ratio of Sr in the ocean at the K/T boundary. This would have required a higher supply of radiogenic Sr to the basins, that could be explained by the increase in chemical weathering of emerged areas during a period of acid rain related to the K/T event.
2. In the K/T layer at Caravaca and Biarritz a decrease in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is observed, that could be related to the influence of postdepositional alteration of material with a low isotopic ratio.
3. An increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was detected in the silicate fraction, that may be due to the increase of chemical and physical alteration and which would have encouraged an increase of detrital supply to the ocean.

V.4 COMPARISON WITH OTHER TIME INTERVALS

From the mineralogical and geochemical point of view, the K/T boundary is different to other geological discontinuities. However, other periods of mass faunal extinction in the history of the Earth, such as the Frasnian-Famennian (Upper Devonian), Permian-Triassic and Triassic-Jurassic boundaries, or even less important extinctions, such as the Cenomanian-Turonian boundary, have also attracted attention because of the possible presence of Ir anomalies and their relation to extraterrestrial impacts (e.g. Sepkoski, 1989; Orth et al., 1990).

The sediments of the K/T limit are also different to those of other discontinuities and sediments in general. In Section V.3.1 we compared the geochemical contents of the K/T layer with those of shales (Turekian & Wedepohl, 1961), which gives some idea of the magnitude of the anomalies detected. In the Results chapter of this thesis (Section IV.2), we also present the results of the study of other time intervals. These other sediments have not been studied in depth, nor is it the aim of this thesis to consider the problems of other discontinuities, as this is a relatively recent line of research parallel to that developed here. However, a preliminary comparative study of the K/T boundary with these other intervals has some relevance.

The Palaeocene-Eocene boundary is related to important global changes and also corresponds to a period of faunal extinction, in which the benthic foraminifera, that were only slightly affected by the extinction at the end of the Cretaceous, suffered considerable extinction (Tjalsma & Lohmann, 1983; Miller, 1987). This discontinuity is related to important palaeoceanographic and palaeoenvironmental changes, generally caused by tectonic changes on a global scale. Rea et al. (1990) proposed that tectonic reorganisation would have caused an increase in volcanism and hydrothermal activity, with the subsequent increase of atmospheric CO₂ and global warming.

The geochemical record of this discontinuity presents changes that can be correlated with the phenomena occurring at this time, although the geochemical anomalies are not as important as those of the K/T boundary (Fig. V.60). Thus, for example, Ir anomalies have not been detected, and no spherules have been found, despite the fact that this period is related to a period of more intense volcanic-hydrothermal activity. On the other hand, it is significant that no smectites appear in the sediments near the K/T limit at Zumaya, whereas they do appear in the Palaeocene-Eocene boundary in the same section, possible in connection with the alteration of volcanic rocks and the increase of volcanic-hydrothermal activity at this time. Another possible cause is the reduction of the degree of diagenesis in the Palaeocene and Eocene sediments, in contrast to those of the Cretaceous and lowermost Tertiary, where diagenetic values were reached that are compatible with the presence of interstratified R1 illite-smectite (see Section V.1.2).

The ranges of trace element concentration obtained at both Zumaya and Caravaca for the Maastrichtian-Danian and Palaeocene-Eocene sediments are clearly different, because of the magnitude of the K/T boundary anomaly (Table V.12).

The sediments of the Eocene-Oligocene boundary in the Torre Cardela section in the Betic Cordilleras were also studied. This limit was related to impact phenomena, as several authors have demonstrated the existence of microtektites in various layers of the Upper Eocene (Maurase & Glass, 1976; Glass & Crosbie, 1982; Keller et al., 1987; Hazel, 1989; Montanari, 1990). The section studied can be correlated with other sections of the same age where there is evidence of impact (Canudo et al., 1992). Geochemical study revealed the existence of a weak Ir anomaly in the Upper Eocene levels (sample Tc-1.85b). A slight enrichment in Fe, Ni, Cu, Zn, As and Sb was also detected (Tables IV.67 and IV.68).

Other types of sediment were also analysed with results of some significance. Thus, high trace element concentrations were detected (Tables IV.71 to IV.75) samples such as ferruginous oolites (sample Oo), hardground sediments (sample NB-1), pelagic oncolites (sample C-PB) and ammonite oncolite coverings (SQ-1). In these sediments Fe and Mn oxides are an efficient mechanism for extraction of metals from seawater. The Mn concentration in sample NB-1 therefore explains the high trace element contents, as Mn-oxides can incorporate considerable amounts of Co, for example, due to oxidisation of Co^{2+} to Co^{3+} (e.g. Murray & Dillard, 1979).

Relatively high Ir concentrations were detected in samples CP-B (0.99 ppb) and NB-1 (0.74 ppb) (Table IV.74). Golberg et al. (1986) also detected high Ir contents in sediments related to Mn nodules. Both Mn-oxides and Fe-oxides could have played an important role in the oxidisation and concentration of noble metals. In environments with low sedimentation rates, this anomaly could be explained by the flux of extraterrestrial material to the Earth and the additional role of certain mineral phases, without having to resort to a connection with extraterrestrial impacts.

We may conclude that:

1. Mineralogical and geochemical anomalies comparable in nature and magnitude to those of the K/T boundary were not detected in the geological discontinuities and samples studied. As regards other time intervals, a high Ir content was detected in Upper Eocene sediments and has also been observed by other authors in other sections of the same age in levels with microtektites, and so there may be a relation between this anomaly and an extraterrestrial phenomenon.
2. Geochemical anomalies of the magnitude observed in the K/T boundary were not detected in the Palaeocene-Eocene boundary, which is associated with global changes and an increase in volcanic-hydrothermal activity. This suggests that, apart from a possible volcanic contribution to the K/T anomalies, other factors played a more important part.
3. Important concentrations of trace elements, such as V, Co, Ni or Fe, can be reached in pelagic environments as a result of a low sedimentation rate and active extraction of metals by Fe and Mn-oxides, although in these cases PGE concentrations comparable to those of the K/T limit were not detected. This suggests that, although the trace

element concentrations, except for the PGE anomalies, are not decisive evidence for or against an impact, their association with other anomalies (PGE, spherules) indicates an origin for some elements that could be related to such a cause.

VI. SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS

It is a well known fact that the Cretaceous-Tertiary boundary is characterised by one of the most important mass extinctions of fauna ever to occur in the history of the Earth. Although the aim of this thesis is neither this extinction nor what species disappeared at the end of the Cretaceous, we have attempted to provide mineralogical and geochemical data that can contribute to clarification of the hypotheses proposed on the origin of the extinction. Although partial conclusions have been made in each of the sections of the Discussion Chapter, they are summarised here in relation to the aims of this study. We should add that any one geochemical or mineralogical fact has diverse significance and can therefore relate to different aims.

Aim 1. Detailed geochemical and mineralogical characterisation of the uppermost Maastrichtian, lowermost Danian and the Cretaceous-Tertiary boundary in the sections studied, in order to provide new data on the genetic hypotheses.

The mineralogical and geochemical record in the sections studied presents the following significant data:

- *The presence of smectites as almost the only clay mineral in the K/T sediment layer in the Betic Cordilleras. This mineral is absent from the Basque-Cantabrian Basin sections.*
- *There is only one clay mineral association (smectite-kaolinite-illite-(palygorskite-chlorite)) in the Betic Cordillera sections, in both the uppermost Maastrichtian, the K/T layer and the lowermost Danian. This also holds for the Basque-Cantabrian Basin, where the mineral association is illite-R1 illite/smectite-kaolinite-chlorite.*
- *The presence of spherules in the K/T sediment layer. Distribution is: K-feldspar in the Agost, Caravaca and, exceptionally, the Sopelana sections; Fe-oxides in the Agost, Caravaca and Biarritz sections; Fe-oxides and nontronitic material in the Monte Urko, Sopelana and Biarritz sections; pyrite in the Zumaya section.*
- *High concentrations of Pt group elements, which are higher in the Betic Cordillera sections than in those of the Basque-Cantabrian Basin.*
- *Enrichment of Ni, Cr, Co, Fe, As, Sb, Zn or Pb at the K/T boundary.*
- *Changes in the isotopic composition of C, O and Sr across the K/T boundary.*

These anomalies are not exclusive to the sections studied here, but are detected in most of the known sections of this age. This suggests some relation to a global phenomenon, which is interpreted in various ways by different researchers. The defenders of the volcanic hypothesis consider that a volcanic episode of great magnitude, such as the Deccan basalt eruptions, could have caused the faunal extinction and the geochemical and mineralogical anomalies of the K/T. Others defend the extraterrestrial hypothesis and maintain that impact of an extraterrestrial body caused these phenomena.

We now consider how the conclusions mentioned above support one or other of these hypotheses.

Clay minerals

Despite the fact that clay minerals are especially sensitive to environmental changes, it is difficult to decide between the two hypotheses only on this basis in the case of the K/T boundary.

Several authors have indeed considered that the K/T sediment layer is the result of alteration of a pulverised mixture of terrestrial and extraterrestrial material caused by meteorite impact. However, the mineral associations in the K/T boundary differ from one section to another. Regarding the sections studied here, the K/T boundary is represented by a high percentage of smectites in the Betic Cordilleras, whereas in the Basque-Cantabrian Basin the clay mineral association is different. This difference, also found in other K/T sections, suggests local control of mineralogical composition. In our opinion, the mineralogical similarity in the uppermost Maastrichtian, K/T boundary and lowermost Danian should be interpreted in the same way. The similarity of the smectites studied with those produced by alteration of volcanic rocks and by soil erosion, together with the compositional equivalence of the smectites found in the K/T layer and the levels above and below the K/T boundary can be taken as arguments in support of the terrestrial hypothesis. However, we cannot dismiss the fact that the smectites in the K/T layer may be partially related to alteration of the precursor material of the spherules, which would help to explain the extreme richness of this mineral in the K/T. In fact, in the Basque-Cantabrian Basin some spherules were found that were altered to a nontronitic-type composition.

Spherules

The spherules of the K/T boundary are not easily explained by a volcanic hypothesis. Basaltic volcanism, such as that proposed for the end of the Cretaceous, would not have been sufficient to put such a large quantity of material into suspension as to achieve global distribution. The morphological similarity between the microkrystites studied by us and microtektites suggests, on the contrary, that meteor impact is a more probable origin. Although diagenetically altered, the spherules of the K/T boundary present textures indicating relatively rapid cooling, which also agrees with an impact-induced genesis. In addition, this Thesis shows for the first time that the spherules altered to Fe-oxides also present fibroradial textures similar

to those of K-feldspar spherules. This indicates a common precursor for all the spherules, although the diagenetic history could have caused different products of alteration. Moreover, our research has also revealed that the K-feldspar spherules contain C-rich cores which, despite the fact that their composition may also have been affected by postdepositional alteration, maintain some similarity with C-rich veins described in extraterrestrial materials (ureilites).

PGE

The high concentrations of Pt group elements are one of the most solid, classic pieces of evidence in favour of the extraterrestrial hypothesis, although they have also been explained as part of the volcanic hypothesis. We detected higher concentrations in those sections where the K/T layer is best conserved (Agost and Caravaca), whereas in the Basque-Cantabrian Basin sections the anomalies are less important, probably due to poor conservation. Even taking into account possible remobilisation during postdepositional alteration processes, it would have been difficult for these anomalies to have obtained from a terrestrial precursor. A volcanic source could supply Ir and other PGE, but the extraction of high proportions of these elements by volcanism would be more difficult, since the concentrations detected in volcanic aerosols are low in comparison to an extraterrestrial source.

Other geochemical anomalies: Ni, Cr, Co, Fe, As, Sb, Zn, Pb.

The anomalies of other trace elements in the K/T boundary can mainly be explained by the extremely reductive conditions created after the extinction of most of the marine fauna, by microorganic activity and the formation of organic complexes. However, some highly enriched elements in the K/T layer, such as Ni or Co, form sulphides that are relatively soluble in comparison to those of Pb or Zn, and so their high contents suggest very high concentrations in the depositional environment. This is compatible with an extraterrestrial hypothesis, but, although these anomalies are more easily explained in such a context, when considered in isolation they are not solid proof of impact.

Isotopic changes

The variations in the isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reflect the environmental changes produced during the K/T. The anomalies detected suggest the existence of a phenomenon of a rapid nature, and thus compatible with an impact, although a different type of catastrophic event cannot be dismissed. The increase in radiogenic Sr supply to the basins during the K/T could be explained by an increase in the alteration of emerged areas during a period of acid rain. The latter could have been caused by either an impact or a volcanic episode, as it has been shown that emissions of volcanic gases can have an important effect on climatic variations.

The following is a summary of the facts which could, in our opinion, be easily explained by each of the hypotheses in question:

TERRESTRIAL CAUSES	EXTRATERRESTRIAL CAUSES
Clay mineral associations	Clay mineral associations?
Mineralogical uniformity between the K/T, uppermost Maastrichtian and lowermost Danian	Spherules: morphology, textures, presence of C
PGE?	PGE
Other geochemical anomalies: As, Sb, Zn, Pb, REE, (Fe, Cr)	Other geochemical anomalies: Ni, Co, (Fe, Cr)
Changes in isotopic composition of C, O and Sr	Changes in isotopic composition of C, O and Sr

Aim 2. To distinguish between global effects and those related to local phenomena occurring in the depositional basin.

Regarding this aim, almost all the anomalies detected in the sections studied are similar to those described in most of the sections of the K/T boundary. They are, specifically, as follows:

- **Changes in the isotopic composition of C, O and Sr.** The decrease of $\delta^{13}\text{C}$ across the K/T boundary is related to the abrupt reduction of biological productivity as a result of the preferential consumption of ^{12}C during photosynthetic activity.

The $\delta^{18}\text{O}$ value also records global changes in this period, except for the Monte Urko section, where the diagenetic effect seems to have almost completely destroyed any possible palaeoenvironmental information that the isotopic composition of O could have provided. In other cases the variations in $\delta^{18}\text{O}$ indicate global warming, associated with the decrease in biological productivity immediately above the K/T sediment layer, followed by a period of cooling related to the intense blooming of opportunistic species of nannoplankton after the extinction at the end of the Cretaceous. This could have caused variations in the CO_2 concentration in the atmosphere and, consequently, climatic changes on a global scale.

The variations in the isotopic composition of Sr indicate that the K/T boundary corresponds to a period in which the supply of radiogenic Sr to the depositional basins increased. This could also be related to a global change, as a supposed impact could have

caused a period of acid rain resulting in a considerable increase of alteration in emerged areas. This is reflected in the isotopic composition of Sr in the carbonate fraction, where an increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is observed in most of the sections. The exception is Caravaca, where we cannot dismiss the possible influence of reequilibrium with material of low isotopic ratio during postdepositional alteration, specifically the basaltic material proposed as partially responsible for the origin of smectites. A clear increase in the isotopic ratio is also observed in the silicate fraction, which may indicate an increase in supply of material with a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio corresponding to greater erosion of emerged areas. The differences found between the sections of the Betic Cordilleras and the Basque-Cantabrian Basin correspond to differences in the sediment source areas.

- **Spherules** are found in almost all known sections of this age. In the specific case of the sections studied in this Thesis, they are best preserved and most abundant in the Agost and Caravaca sections, where the K/T sediment layer is also most intact. The absence of spherules at Hendaya can be explained by the absence of the sediment layer marking the K/T boundary. In the other Basque-Cantabrian sections, except for Zumaya, scarcity of spherules may also be due to the state of preservation of the K/T layer. Nonetheless, irrespective of their relative abundance and state of preservation, we may conclude that the presence of spherules is a generalised fact, thus suggesting an origin and distribution due to a global phenomenon, specifically an extraterrestrial phenomenon.

- Similarly, the concentration of **PGE** also depends on the preservation conditions of the K/T layer. Moreover, the concentration could have been substantially modified by the influence of different processes, such as atmospheric palaeocirculation, bioturbation, tectonic reorganisation, remobilisation during postdepositional alteration, microorganism activity and the presence of complex-forming elements. However, whereas the concentrations of these elements, especially Ir, are extremely low in the Earth's crust, it is clear that in the K/T sediments an anomalous concentration is found in both the sections studied in this Thesis and in others around the world. These elements must therefore be related to a global event.

- **Other geochemical anomalies**, such as the high concentrations of Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, As, Sb or Pb, are basically due to the conditions created by the extinction at the end of the Cretaceous, as we have already pointed out in the conclusions to Aim 1. Although the extinction was a global phenomenon, the reductive conditions could have depended on the sedimentary basin in question. The same enrichments do not occur in all sections of the K/T boundary. In some sections, although not in those studied here, oxygenisation of the depositional environment prevented concentration of these elements. However, the enrichments of Ni, Co and, partially, Cr and Fe are too high to be explained simply by reference to a local source. They can therefore also be related to an extraterrestrial source responsible for the enrichment in PGE. The impoverishment in REE in the sections of the Betic Cordilleras has been attributed, in the case of Caravaca, to the presence of extraterrestrial material in the K/T sediment layer. However, the concentrations of these elements depend on the section in question and are not related to a global event. In our opinion, this impoverishment is due to the existence of an important

neof ormation in equilibrium with seawater, where the concentration is very low, and/or to the increase of volcanic influence in these sections during the K/T.

- Regarding the *mineralogy* of the sections, the decrease in the carbonate content is a global fact, resulting from the reduction in biological productivity. However, both the presence of other minerals in trace quantities, except for the spherules, and the clay mineral associations are the result of local effects. In the basins studied here, the increase in kaolinite above the K/T boundary can also be related to the increase in alteration and erosion of emerged areas. The association found in the Basque-Cantabrian Basin differs from that of the sections in the Betic Cordilleras, which contradicts the hypothesis of a common source for all the material in the K/T sediment layer. On the contrary, the clay minerals indicate a mainly local influence, although there may also be smectite derived from alteration of spherules, as mentioned above. Diagenesis, which is clearly detected in the Basque-Cantabrian Basin by the appearance of interstratified R1 illite/smectite, should be considered in this local context.

<i>Global phenomena</i>	<i>Anomalies with local influence</i>
<i>Fluctuations of $\delta^{13}\text{C}$</i>	<i>Trace element anomalies: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, As, Sb, Pb, REE. Reductive conditions</i>
<i>Fluctuations of $\delta^{18}\text{O}$</i>	
<i>Variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio</i>	<i>PGE concentration</i>
<i>Ir and other PGE anomalies</i>	<i>Duration of the geochemical anomaly</i>
	<i>Mineralogy of the K/T boundary layer</i>
	<i>Diagenesis</i>
<i>Presence of spherules</i>	<i>Diagenetic alteration products of spherules</i>

Aim 3. Comparison of the Cretaceous-Tertiary boundary with other time intervals in which similar anomalies may exist, in order to establish more precisely the characteristics of the K/T boundary.

From the geochemical and mineralogical point of view, the K/T boundary differs from other geological discontinuities. In other periods of mass faunal extinction, such as the Permian-Triassic boundary, no evidence has been found of anomalies in Ir or other noble metals of the same importance as those of the K/T boundary. The slight enrichment present in the Eocene-Oligocene boundary could also be related to impact phenomena, as spherules similar to microtektites are also found in different sections of this age. Benthic foraminifera, which were only slightly affected by the K/T crisis, underwent an important extinction at the Palaeocene-Eocene boundary, when important global changes, such as an increase in volcanic-hydrothermal activity, also took place. However, in the sections studied here, no geochemical anomalies

comparable to those of the K/T boundary were detected. The study of other sediments reveals that, in certain environments, high concentrations of metals can occur in relation to Mn-oxides.

Aim 4. Application of geochemical and mineralogical criteria in order to establish the sedimentation conditions in the K/T boundary.

The end of the Maastrichtian and beginning of the Danian in the Basque-Cantabrian Basin correspond to a period of relatively calm sedimentation. The beginning of the Tertiary in the Subbetic realm did not represent a change in sedimentation conditions either, although deposition of intercalated calcareous turbidites in the "Capas Rojas" ("Red Layers") may indicate the first signs of tectonic instability in some sectors.

This situation was punctually interrupted by the catastrophic event marking the end of the Cretaceous.

Except for the K/T sediment layer, similarity of sedimentation conditions between the uppermost Maastrichtian and lowermost Danian is based on the following data:

- 1. The similarity of the clay minerals in the Cretaceous and Tertiary samples studied. It is significant that the proportions of the different clay minerals are similar in the Cretaceous and Tertiary samples near the K/T boundary. As regards the whole mineralogy, the K/T boundary only represents a change in the carbonate content as a result of the reduction in biological productivity.*
- 2. In general, there is also geochemical similarity between the Danian and Maastrichtian layers. The variations in concentration of the different elements are limited to the K/T sediment layer or, at most, the first millimetres of the Danian.*

The K/T layer represents a change in the material deposited in the basins and different palaeoenvironmental conditions during deposit.

A variety of evidence, mainly the presence of spherules and the high concentrations of Ir and other noble metals, indicates the existence of an extraterrestrial impact at the end of the Cretaceous. Although the study area of this Thesis is restricted to the realms of the Basque-Cantabrian Basin and the Betic Cordilleras, the discovery of spherules several centimetres in size and compositionally similar to tektites at Beloc (Haiti), and other studies (e.g. Koeberl, 1992) suggest that the impact could have occurred in the Caribbean area.

Such an impact would have caused a distinct rupture in different ecosystems on a global scale. In the marine environment, as is the case of the sections studied here, the plankton underwent a severe extinction, caused both because the large quantity of pulverised material in the atmosphere produced global darkening and prevented photosynthesis, and also because of the toxicity of the elements entering the ocean. The decrease in biological productivity is reflected in the clear decrease of $\delta^{13}\text{C}$ across the K/T boundary. This reduction in productivity

would have had several consequences, one of which would have been an disequilibrium between the CO_2 dissolved in seawater and atmospheric CO_2 , resulting in emission of CO_2 into the atmosphere, that would have contributed to global warming and the creation of a greenhouse effect. This climatic change is also recorded by the $\delta^{18}\text{O}$ values.

After impact, the material of the extraterrestrial body would have vaporised before and more quickly than that of the impact zone. It would then have expanded until reaching lower pressure and density, when fragmentation in drops would have occurred. In the most energetic part of the cloud of material, spherules of more mafic composition would have condensed, in which the contribution of extraterrestrial material was more significant. This material could have been distributed furthest from the impact zone, while the less energetic part of the cloud would have produced tektites, that would have remained in areas closer to the crater. On the one hand, this would explain the textures observed in the spherules, due to relatively slower cooling than in the more energetic part of the impact cloud. On the other hand, the higher contribution of extraterrestrial material is compatible with the presence of C-rich cores in the K-feldspar spherules at Caravaca, which could be the result of segregation of carbonaceous material from the extraterrestrial body during the fusion processes caused by the energy released by the impact. These more mafic spherules would have been the precursors of the microkrystites studied here and would have been deposited together with an important quantity of pulverised material. This material would, in turn, have been an important source of metals such as Fe, Ni, Cr, Co or Ni, in which meteorites are typically enriched, as well as Ir and other noble metals.

Another consequences of the impact would have been the production of nitric acid, by the reaction of atmospheric N with the large amount of water vapour present in the atmosphere after impact. This would have caused acid rain, whose immediate consequence would have been an increase in continental alteration. This explains the increase of radiogenic Sr in the depositional basins and, therefore, the increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measured on the soluble fraction as observed for the K/T boundary in the sections studied here. Likewise, a higher supply of detrital material with a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio would explain the increase of the ratio in the silicate fraction. Chemical alteration of emerged areas would, moreover, have produced a higher supply of metals such as Ti, Cu, Pb or Fe, among others.

An impact of the magnitude proposed for the Cretaceous would also have caused a significant crustal readjustment, possibly including an increase in volcanic activity at this time, thus constituting an additional source of some metals. The abundance of smectites in the K/T layer in the Betic Cordilleras may be partly related to this phenomenon.

The supplies of organic material from the continents, together with the death of plankton, would have meant an important increase in the quantity of accumulated organic material, as we have observed in the K/T sediments. The decomposition of organic material would have involved consumption of the available O_2 , and so decomposition would have continued due to the reduction of sulphates by bacterial activity. The H_2S thus created would have reacted with the metals present in the environment, producing an active concentration of metals by sulphides. In addition to microorganism activity, the formation of organic complexes

would also have played an important part in the concentration of metals. In these conditions, some elements such as Mn would have been mainly soluble, so that we could expect a high concentration of these elements in the K/T layer, as in fact we do find. The pyrite generated in such conditions could also have replaced some of the spherules.

The activity of certain microorganisms and the formation of organic complexes could also have had a considerable effect on the remobilisation of the PGE, influencing the modification of their original concentrations and the conservation of a certain geochemical anomaly in the layers above the K/T.

After this event and the mass extinction, the phytoplankton (base of the food chains) would have recovered, and so there would have been an excess of "consumable" organic material and a lack of grazers. In these conditions, the ecological niches that had previously occupied by zooplankton would now have been occupied by bacteria, which would have become the main decomposers of the phytoplankton. This would have meant the release of significant quantities of ^{12}C , and would explain the fact that the isotopic signal of C remained negative for some time at the beginning of the Tertiary (Hsü & McKenzie, 1990), as we have also observed in the sections studied.

The abundance of nutrients after the mass extinction would have caused intense blooming of opportunistic species of nannoplankton, which could have meant a substantial consumption of CO_2 . This would therefore have caused disequilibrium with atmospheric CO_2 , and the reduction in the atmosphere would then have led to a period of cooling (Hollander et al., 1993). The climatic change is reflected in the sections studied by the increase in the $\delta^{18}\text{O}$ values above the K/T boundary, coming after the global warming mentioned above. At Agost, the $\delta^{13}\text{C}$ of the organic material presents a decrease above the K/T boundary correlatable to this fact, as the demand for ^{12}C during the increase in productivity would have caused this decrease.

Finally, the postdepositional alteration processes would have caused replacement of the spherules by K-feldspar, Fe-oxides and nontronite, depending on the specific diagenetic history in each of the sections. In the sections of the Betic Cordilleras, the formation of celestine and barite would have been related to the alteration processes of the sulphides. This alteration did not occur at Zumaya, where the reductive conditions continued even after 65 Ma and the pyrite is preserved as such.

Fig. V.61 presents a summary of some of the most significant conclusions.

FIGURE CAPTIONS

CHAPTER I

- Fig. I.1** *Location of some of the best known sections of the K/T limit. Outcrops: 1 - 21. Boreholes: 22 - 35.*

CHAPTER II

- Fig. II.1** *Flow-chart of laboratory methods used in the mineralogical and geochemical study of samples.*

CHAPTER III

- Fig. III.1** *Geological map of the Betic Cordilleras including subdivision in palaeogeographic domains (simplified from Vera et al., 1982). 1. Hercynian Massif tabular cover (Triassic and Jurassic). 2. External Prebetic. 3. Internal Prebetic. 4. Intermediate Units. 5. External Subbetic. 6. Middle Subbetic. 7. Internal Subbetic. 8. Penibetic. 9. Ultrainternal Subbetic, units of Dorsal affinity and flysch substrata. 10. Campo de Gibraltar Units. 11. Rondaides or Betic Dorsal. 12. Internal Zones. 13. Upper Miocene-Quaternary Pliocene (v.r. volcanic rocks). 14. Allochthonous units of the Guadalquivir.*
- Fig. III.2** *a) Facies map for the Upper Maastrichtian (simplified from Azema, 1977). 1. Absence of outcrops. 2. Emerged domain with no deposit. 3. Greenish marls with carophytes and ostracods. 4. Limestones with orbitoids and siderolites. 5. Marls and marly limestones with globotruncana. 6. Subbetic thrust.
b) Palinspastic map of the sedimentary basin of the External Zones of the Betic Cordilleras 65 Ma (following Vera et al., 1982). 1. Shallow marine platform limestones. 2. Tidal plain and lagoon limestones. 3. Micritic pelagic marls and limestones. 4. Terrigenous turbidites.*
- Fig. III.3** *Geological map of the Basque-Cantabrian Basin (simplified from Engeser et al., 1984). 1. Palaeozoic. 2. Permian-Triassic. 3. Jurassic. 4. Lower Cretaceous. 5. Upper Cretaceous. 6. Tertiary.*
- Fig. III.4** *Palaeogeography and facies of the Basque-Cantabrian Basin (modified from Mathey, 1983, 1988). a) Uppermost Cenomanian. b) Uppermost Maastrichtian. 1. Flyschs. 2. Marls and marly limestones. 3. Talus facies. 4. Limestones. 5. Submarine fans. 6. Turbidity currents.*
- Fig. III.5** *Geographical location of the Agost section. ★ Outcrop location.*
- Fig. III.6** *Geographical location of the Caravaca section. ★ Outcrop location.*
- Fig. III.7** *Geographical location of the Monte Urko section. ★ Outcrop location.*

Fig. III.8 *Geographical location of the Sopelana section. ★ Outcrop location.*

Fig. III.9 *Geographical location of the Zumaya section. ★ Outcrop location.*

Fig. III.10 *Geographical location of the Hendaya section. ★ Outcrop location.*

Fig. III.11 *Geographical location of the Biarritz section. ★ Outcrop location.*

CHAPTER IV

Fig. IV.1 *Stratigraphic column of the K/T interval at Agost. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.2 *Stratigraphic column of the K/T interval at Caravaca. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.3 *Stratigraphic column of the K/T interval at Monte Urko. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.4 *Stratigraphic column of the K/T interval at Sopelana. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.5 *Stratigraphic column of the K/T interval at Zumaya. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.6 *Stratigraphic column of the K/T interval at Hendaya. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

Fig. IV.7 *Stratigraphic column of the K/T interval at Biarritz. Mineralogy of the whole sample and the clay fraction.*

CHAPTER V

Fig. V.1 *Average mineralogy in % of the whole sample in the sections of the Betic Cordilleras.*

Fig. V.2 *Average mineralogy in % of the whole sample in the sections of the Basque-Cantabrian Basin.*

Fig. V.3 *Average mineralogical composition in % in the sections of the Betic Cordilleras.*

Fig. V.4 *Average mineralogical composition in % in the sections of the Basque-Cantabrian Basin.*

Fig. V.5 *Representation of micas in the Agost (A) and Caravaca (CA) sections in the Velde (1985) diagram.*

- Fig. V.6** Representation of micas in the Basque-Cantabrian Basin sections in the Velde (1985) diagram.
- Fig. V.7** Representation of smectites in the Agost (A) and Caravaca (CA) sections in the Velde (1985) diagram.
- Fig. V.8** Representation of smectites in the Agost (A) and Caravaca (CA) sections in the $(Al + Fe^{3+})^VI$ to Mg^VI diagram.
- Fig. V.9** Ternary diagram for dioctahedral smectites (Güven, 1988). A: Agost, CA: Caravaca.
- Fig. V.10** Possible origins of smectites (Chamley, 1989).
- Fig. V.11** Representation of smectites in the Agost (A) and Caravaca (CA) sections in the Al^VI -Si-(Fe+Mg) ternary diagram.
- Fig. V.12** Comparison of smectites from the Agost section with those from other rocks and sediments.
- Fig. V.13** Comparison of smectites from the Caravaca section with those from other rocks and sediments.
- Fig. V.14** $\delta^{18}O$ value for alkali feldspars (taken from Kastner & Siever, 1979).
- Fig. V.15** Computer simulated morphological models of spherules. The ω values are expressed in revolutions/second (taken from Fulchignoni et al., 1971).
- Fig. V.16** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Agost section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.17** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Caravaca section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.18** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Monte Urko section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.19** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Sopelana section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.20** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Zumaya section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.21** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Hendaya section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.
- Fig. V.22** Geochemical anomalies of the K/T boundary in the Biarritz section. Fe_2O_3 , MnO and TiO_2 expressed in %; other elements expressed in ppm.

- Fig. V.23** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (A-9c) and a Cretaceous reference sample (A-4) from Agost. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.24** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (CA-12) and a Cretaceous reference sample (CA-1) from Caravaca. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.25** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (URT-8) and a Cretaceous reference sample (UR-13) from Monte Urko. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.26** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (SO-17) and a Cretaceous reference sample (SO-7) from Sopelana. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.27** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (ZU-17) and a Cretaceous reference sample (ZU-9) from Zumaya. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.28** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (HY-8) and a Cretaceous reference sample (HY-12) from Hendaya. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.29** *Normalisation to shales of a K/T boundary sample, a Tertiary reference sample (B-1) and a Cretaceous reference sample (B-15) from Biarritz. B. Normalisation of the K/T limit to the Tertiary reference sample. C. Normalisation of the K/T limit to the overlying sample. D. Normalisation of the K/T limit to a Cretaceous reference sample.*
- Fig. V.30** *Normalisation to chondrites of the K/T boundary samples in the different sections studied (Anders & Ebihara, 1982).*
- Fig. V.31** *Normalisation to chondrites of REE (Anders & Ebihara, 1982) in the Agost section.*
- (contd.)** *Normalisation to chondrites of REE (Anders & Ebihara, 1982) in the Caravaca section.*
- Fig. V.32** *Normalisation of REE to NASC (Haskin et al., 1968) in the Agost (A) and Caravaca (B) sections.*

- Fig. V.33** Normalisation of REE to chondrites (Anders & Ebihara, 1982) in the Monte Urko section.
- (contd.) Normalisation of REE to chondrites (Anders & Ebihara, 1982) in the Sopelana section.
- (contd.) Normalisation of REE to chondrites (Anders & Ebihara, 1982) in the Zumaya section.
- (contd.) Normalisation of REE to chondrites (Anders & Ebihara, 1982) in the Hendaya section.
- (contd.) Normalisation of REE to chondrites (Anders & Ebihara, 1982) in the Biarritz section.
- Fig. V.34** Normalisation of REE to NASC (Haskin et al., 1968) in the Basque-Cantabrian Basin sections.
- Fig. V.35** PCA diagram of the sections from the Betic Cordilleras. Ill: illite; Kln: kaolinite; S: smectite.
- Fig. V.36** PCA diagrams of the samples from the Monte Urko (A) and Sopelana (B) sections. Ill: illite; Chl: chlorite; CM: clay minerals.
- (contd.) PCA diagrams of the samples from the Zumaya (A) and Hendaya (B) sections. CM: clay minerals.
- (contd.) PCA diagram of samples from the Biarritz section. CM: clay minerals.
- Fig. V.37** Geochemistry of carbonates in the Agost section (results in ppm).
- Fig. V.38** Geochemistry of carbonates in the Caravaca section (results in ppm).
- Fig. V.39** Geochemistry of carbonates in the Monte Urko section (results in ppm).
- Fig. V.40** Geochemistry of carbonates in the Sopelana section (results in ppm).
- Fig. V.41** Geochemistry of carbonates in the Zumaya section (results in ppm).
- Fig. V.42** Ir concentration in the different sections studied (results in ppb).
- Fig. V.43** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Agost section.
- Fig. V.44** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Caravaca section.
- Fig. V.45** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Monte Urko section.
- Fig. V.46** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Sopelana section.
- Fig. V.47** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Zumaya section.
- Fig. V.48** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Hendaya section.

- Fig. V.49** Normalisation to chondrites of the PGE and Au in the Biarritz section.
- Fig. V.50** Variation of $\delta^{13}\text{C}$ in the sections studied.
- Fig. V.51** Comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ variations in the sections studied. A 60 cm interval was considered.
- Fig. V.52** Chronostratigraphic and eustatic proposal for the last 70 Ma (Haq et al., 1988).
- Fig. V.53** Hypothetical curves of isotopic gradient in an ocean with "normal" productivity (A), "Strangelove" ocean (B) and an ocean with predominant bacterial decomposition of phytoplankton: "respiring ocean" (C). (Modified from Hsü & McKenzie, 1990; McKenzie, personal communication).
- Fig. V.54** Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) of carbonates, kerogen and $\Delta \delta^{13}\text{C}$ carbonate-kerogen, in the Agost section.
- Fig. V.55** $\delta^{18}\text{O}$ variation in the sections studied.
- Fig. V.56** Comparison of the $\delta^{18}\text{O}$ variations in the sections studied. A 60 cm interval was considered.
- Fig. V.57** Variation curve of the isotopic composition of Sr (Elderfield, 1986) and representation of the range of values obtained in the different sections studied. A: Agost, CA: Caravaca, UR: Monte Urko, SO: Sopelana, ZU: Zumaya, HY: Hendaya, B: Biarritz.
- Fig. V.58** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measured on the carbonate fraction in the sample studied.
- Fig. V.59** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measured on the silicate fraction in the sample studied.
- Fig. V.60** Normalisation for the different elements in the K/T boundary as regards the P/E boundary. A: Caravaca (sample CA-20 was considered for the P/E interval); B: Zumaya (sample ZU-19.5 was considered for the P/E interval).
- Fig. V.61** Summary of the most significant events in the K/T boundary.

TABLE CAPTIONS

CHAPTER I

Table I.1 *Synopsis of most relevant bibliography on the Cretaceous-Tertiary boundary.*

CHAPTER II

Table II.1 *Summary of analyses.*

CHAPTER IV

Table IV.1 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.2 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

Table IV.3 *TEM microanalyses: Smectites.*

Table IV.4 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.5 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

Table IV.6 *TEM microanalyses: Smectites.*

Table IV.7 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.8 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

Table IV.9 *TEM microanalyses: Chlorites.*

Table IV.10 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.11 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

Table IV.12 *TEM microanalyses: Interstratified R1 illite-smectite.*

Table IV.13 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.14 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

Table IV.15 *Mineralogy of the whole sample and clay minerals.*

Table IV.16 *TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.*

- Table IV.17** Mineralogy of the whole sample and clay minerals.
- Table IV.18** TEM microanalyses: Detrital dioctahedral micas.
- Table IV.19** TEM microanalyses: Interstratified R1 illite-smectite.
- Table IV.20** Microanalytical data of the Fe-oxide spherules from the Agost section. (The analyses of points 1 to 5 were carried out by scanning electron microscopy and the others by electronic microprobe). B corresponds to analyses at points on the edge of the spherules, I corresponds to intermediate points and N to points in the core. Points 6 to 11 and 12 to 22 correspond to different analytical routines.
- Table IV.21** Composition of K-feldspar spherules in the Caravaca (CA) and Agost (A) sections, obtained by electronic microprobe analysis.
- Table IV.22** Microanalytical data of different K-feldspar spherule cores from Caravaca, obtained by scanning electron microscopy.
- Table IV.23** Microanalytical data of the K-feldspar spherule cores from Caravaca, obtained by electronic microprobe. Different analyses were carried out in the same core (V) to reveal any possible internal variations.
- Table IV.24** Microanalytical data of one of the K-feldspar spherule cores from the Caravaca section, obtained by laser ablation system (ppm).
- Table IV.25** Concentration of major elements in the Agost section.
- Table IV.26** Concentration of major elements in the Caravaca section.
- Table IV.27** Concentration of major elements in the Monte Urko section.
- Table IV.28** Concentration of major elements in the Sopelana section.
- Table IV.29** Concentration of major elements in the Zumaya section.
- Table IV.30** Concentration of major elements in the Hendaya section.
- Table IV.31** Concentration of major elements in the Biarritz section.
- Table IV.32** Concentration of trace elements (ppm) in the Agost section.
- Table IV.33** Concentration of trace elements (ppm) in the Caravaca section.
- Table IV.34** Concentration of trace elements (ppm) in the Monte Urko section.
- Table IV.35** Concentration of trace elements (ppm) in the Sopelana section.
- Table IV.36** Concentration of trace elements (ppm) in the Zumaya section.

- Table IV.37** Concentration of trace elements (ppm) in the Hendaya section.
- Table IV.38** Concentration of trace elements (ppm) in the Biarritz section.
- Table IV.39** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Agost section.
- Table IV.40** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Caravaca section.
- Table IV.41** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Monte Urko section.
- Table IV.42** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Sopelana section.
- Table IV.43** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Zumaya section.
- Table IV.44** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Hendaya section.
- Table IV.45** Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Biarritz section.
- Table IV.46** Concentration (ppb) of Pt group elements and Au in the different sections of the K/T boundary.
- (contd.) Ir content in the Agost section.
- Table IV.47** Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Agost section.
- Table IV.48** Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Caravaca section.
- Table IV.49** Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Monte Urko section.
- Table IV.50** Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Sopelana section.
- Table IV.51** Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Zumaya section.
- Table IV.52** Total organic C content (%).
- Table IV.53** Isotopic data of C and O obtained by analysis of the whole sample. The data are expressed in ‰PDB.
- Table IV.54** δ¹³C of organic C in the Agost section (‰PDB).
- Table IV.55** ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio in the silicate and carbonate fractions, % CaCO₃ and ppm of Sr and Rb in the silicate fraction.

- Table IV.56** *Sm-Nd isotopic ratio in different sections (RI is the initial ratio 65 Ma ago).*
- Table IV.57** *Whole mineralogy of the Palaeocene-Eocene boundary in the Zumaya section.*
- Table IV.58** *Major elements (%) in the Palaeocene-Eocene interval of the Zumaya section.*
- Table IV.59** *Trace elements (ppm) in the Palaeocene-Eocene interval of the Zumaya section.*
- Table IV.60** *Rare-earth elements concentration (ppm) in the Palaeocene-Eocene interval of the Zumaya section.*
- Table IV.61** *Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Palaeocene-Eocene interval of the Zumaya section.*
- Table IV.62** *Whole mineralogy of the Palaeocene-Eocene boundary in the Caravaca section.*
- Table IV.63** *Concentration of major elements (%) in the Palaeocene-Eocene interval of the Caravaca section.*
- Table IV.64** *Concentration of trace elements (ppm) in the Palaeocene-Eocene interval of the Caravaca section.*
- Table IV.65** *Rare-earth elements concentration (ppm) in the Palaeocene-Eocene interval of the Caravaca section.*
- Table IV.66** *Concentration of trace elements (ppm) in the carbonate phase, CaCO₃ (%) and insoluble residue (%) in the Palaeocene-Eocene interval of the Caravaca section.*
- Table IV.67** *Concentration of major elements (%) in the Torre Cardela section.*
- Table IV.68** *Concentration of trace elements (ppm) in the Torre Cardela section.*
- Table IV.69** *Concentration of rare-earth elements (ppm) in the Torre Cardela section.*
- Table IV.70** *Concentration of Pt group elements and Au (ppb) in the Torre Cardela section.*
- Table IV.71** *Concentration of major elements (%).*
- Table IV.72** *Concentration of trace elements (ppm).*
- Table IV.73** *Concentration of REE (ppm).*
- Table IV.74** *Concentration of PGE and Au (ppb).*

CHAPTER V

- Table V.1** *Minor minerals in the sections studied.*
- Table V.2** *Average quantitative data (%), S and V of the major minerals. S: standard deviation; V: variation coefficient (%); n: number of samples; Db: lowermost Danian; Mt: uppermost Maastrichtian.*
- Table V.3** *Mg content of calcite. Data calculated from chemical analysis of the carbonate fraction.*
- Table V.4** *Average values (X), standard deviation (S) and variation coefficient in % (V) of the $3R^2$ and $2R^3$ cation groups in the micas of the Basque-Cantabrian Basin. n: number of microanalyses; Db: lowermost Danian; K/T: Cretaceous-Tertiary boundary; Mt: uppermost Maastrichtian.*
- Table V.5** *Average values (X), standard deviation (S) and variation coefficient in % (V) of the MR^3 , $3R^2$ and $2R^3$ cation groups in the smectites of the Basque-Cantabrian Basin. n: number of microanalyses; Db: lowermost Danian; K/T: Cretaceous-Tertiary boundary; Mt: uppermost Maastrichtian.*
- Table V.6** *Principal clay minerals in the K/T boundary of different stratigraphic sections. S: smectite; Ill: illite; I/S: interstratified illite-smectite; RI I/S: RI interstratified illite-smectite; Kln: kaolinite; Chl: chlorite; Pal: palygorskite.*
- Table V.7** *Concentration of enriched elements in the K/T boundary of the sections studied (recalculated according to the percentage of carbonates) and comparison with contents in other sections, in the crust, mantle and chondrites (Fe_2O_3 and TiO_2 expressed in %, the other elements in ppm).*
- Table V.8** *Residence times in the ocean, concentration in seawater and probable dissolved species of the normally enriched elements in the K/T boundary.*
- Table V.9** *Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Agost section.*
- Table V.10** *Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Caravaca section.*
- Table V.11** *Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Monte Urko section.*
- Table V.12** *Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Sopelana section.*
- Table V.13** *Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Zumaya section.*

- Table V.14** Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Hendaya section.
- Table V.15** Correlation of the different anomalously enriched elements in the K/T boundary of the Biarritz section.
- Table V.16** Ir anomalies (ppb) in different K/T boundary sections. Location of the sections in Fig. 1.1. * Values correspond to the non-carbonate fraction; other values correspond to the whole sample.
- Table V.17** Concentrations of PGE (ppb) in different K/T boundary sections.
- Table V.18** Concentrations of PGE (ppb) in terrestrial and extraterrestrial materials.
- Table V.19** Concentration ranges of different elements at Caravaca and Zumaya for the Maastrichtian-Danian and Palaeocene-Eocene intervals. (Fe₂O₃, MnO and TiO₂ in %, other elements in ppm. All recalculated according to the percentage of carbonates).

PLATE CAPTIONS

CHAPTER III

Plate. III.1. The K/T boundary at Agost: **a)** general view, **b)** detail. **c)** The K/T boundary at Zumaya. **d)** The K/T at Sopelana.

CHAPTER IV

Plate. IV.1. SEM micrograph. Gypsum crystals in K/T boundary layer: **a)** Caravaca, **b)** Zumaya. **c)** Barite in K/T boundary layer at Agost. **d)** Diatoms from the Tertiary at Monte Urko. **e** and **f)** Detail of pyrite crystals in the uppermost Maastrichtian at Hendaya.

Plate. IV.2. Clay minerals (SEM) from the K/T boundary layer. Smectites: **a)** Agost, **b)** y **c)**: Caravaca. Illites: **d)** Monte Urko, **e)** y **f)**: Sopelana.

Plate. IV.3. Clay minerals (SEM) from the Basque-Cantabrian Basin. Illites: K/T boundary at Zumaya (**a, b**) and Hendaya (**c**). **d)** Uppermost Maastrichtian at Hendaya. The K/T boundary at Biarritz: Kaolinite (**e**), illite (**f**).

Plate. IV.4. TEM micrograph. Smectites from the K/T boundary layer: Agost (**a, b**), Caravaca (**c, d**). **e)** Palygorskite from the lowermost Tertiary at Caravaca. **f)** Fe oxides from the K/T boundary at Monte Urko.

Plate. IV.5. SEM micrograph. General view of the spherules from the K/T boundary layer at Agost (a) and Caravaca (b). Size and morphology of the spherules from the K/T boundary at Agost: spheres (c, d, e), drop-shaped (f).

Plate. IV.6. SEM micrograph. Morphology of the Fe oxide spherules from the K/T at Agost: spheres (i, k), oval (b, f), drop-shaped (a, c, d, e, j, l), with bulging protuberance (g, h).

Plate. IV.7. SEM micrograph. Morphology (contd.): spheres (c, f, k), oval (h), drop-shaped (a, d, e, g, i, l), with bulging protuberance (b, j).

Plate. IV.8. Fibroradial (a, b, c, f) and dendritic (d, e) textures of the Fe oxide spherules from the K/T boundary at Agost.

Plate. IV.9. SEM micrograph. a, b) Octahedral crystal, pseudomorphosed by Fe oxides, covering spherule surfaces at Agost. c-e) Detail. f) Backscattered image.

Plate. IV.10. SEM micrograph. a) Aggregates of Fe oxide spherules from the K/T at Agost. b, c) Detail. d) Detail of the framboidal texture. **EPMA micrograph:** e) Detail of the framboids showing Fe enrichment.

Plate. IV.11. EPMA micrograph: a) Detail of the framboids showing Ti enrichment in the matrix. **SEM micrograph:** b) Aggregate of spherules from the K/T boundary at Caravaca. c-e) Detail.

Plate. IV.12. SEM micrograph. Spherules from the Basque-Cantabrian Basin. Nontronite: a) Monte Urko, b) Sopelana. K-feldspar: c) Sopelana. Pyrite: d) Zumaya. Fe oxides and clay: e, f) Biarritz.

Plate. IV.13. SEM micrograph. Morphology of the K-feldspar spherules from the K/T at Caravaca: spheres (a, b, c, d, h), drop-shaped (e, f, g).

Plate. IV.14. SEM micrograph. Morphology of the K-feldspar spherules from the K/T at Agost: spheres (a, b, d, e, f, g), drop-shaped (c).

Plate. IV.15. SEM micrograph. a-e) Fibroradial textures of the Kfs spherules from Caravaca. f) Textural aspect in thin section (g, h) Polen grains replaced by Kfs.

Plate. IV.16. SEM micrograph. Dendritic textures (a-d) of Kfs spherules from Caravaca. Fibrous morphology (e-i) of Kfs crystal.

Plate. IV.17. Backscattered image of the Kfs spherules at Caravaca showing C-rich cores.

CHAPTER V

Plate. V.1. SEM micrograph. A-F): Microtektites from the upper Eocene in the Caribbean from (Glass et al., 1973). G-I): Glass spherules from the Moon (from Fulchignoni et al., 1971).

... el estudio de la ...

... el estudio de la ...

... el estudio de la ...

... el estudio de la ...

... el estudio de la ...

... el estudio de la ...

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Las grandes extinciones faunísticas acaecidas a lo largo de la Historia de la Tierra han despertado un interés especial en la comunidad científica. Entre ellas, la que marca el final del Cretácico ha sido una de las más debatidas en diferentes campos de las Ciencias de la Tierra. En ese momento de la Historia Geológica se extinguieron casi las tres cuartas partes de todas las especies vivas sobre el planeta; entre ellas, quizás la extinción más conocida y espectacular fue la de los dinosaurios.

La catástrofe que condujo a tal desastre ecológico quedó registrada en los sedimentos de esta edad. En las secuencias de carácter marino, donde el cese de la productividad biológica provocó una disminución del contenido en carbonatos, aparece un nivel arcilloso, marcando el límite, en el cual se han detectado una serie de anomalías que constituyen las pruebas del evento catastrófico. Entre ellas merecen destacarse las siguientes:

- Elevadas concentraciones de Ir y otros metales nobles.
- Enriquecimiento en Fe, V, Co, Ni, Cr, Zn, As o Sb entre otros elementos.
- Presencia de esférulas y de "cuarzos de choque".
- Cambios en la composición isotópica de elementos como C, O y Sr.
- Aumento del contenido en C orgánico.
- Presencia de esmectitas, como casi único componente arcilloso de la lámina de sedimento del límite en algunas secuencias.

La mayoría de estas anomalías han sido también detectadas en secuencias de carácter continental.

Aunque existe un acuerdo general sobre las pruebas que nos ofrece el registro fósil, no lo hay, en cambio, sobre su origen. Las causas de la gran extinción del final del Cretácico siguen siendo un tema enigmático y debatido.

La discusión se inició en 1979 cuando, en una reunión de la American Geophysical Union, W. Alvarez y sus colaboradores informaron sobre el hallazgo de un enriquecimiento en Ir en la arcilla del límite Cretácico-Terciario en Gubbio (Italia). Dado que éste es un elemento poco abundante en la corteza terrestre y sí, por el contrario, en materiales extraterrestres, Alvarez et al. (1980) propusieron un impacto meteorítico como causa de la gran extinción faunística y de las anomalías observadas en los sedimentos del límite. El supuesto meteorito, de unos 10 km de diámetro según cálculos de los autores, produciría un cráter de más de 150 km de diámetro. El material en suspensión, generado por el impacto, causaría un oscurecimiento global con la consiguiente inhibición de la fotosíntesis, colapsándose las cadenas alimentarias y provocando la extinción. A ello hay que añadir, entre otras consecuencias, las bajísimas temperaturas ocasionadas por la "oscuridad del impacto".

También en 1980, Smit y Hertogen, y Hsü publicaron sendos artículos a favor de la hipótesis de tipo extraterrestre. Este último autor, teniendo en cuenta las estadísticas sobre las colisiones cometarias, es partidario del impacto de un cometa en lugar de uno meteorítico. Ello, además de la propia energía liberada tras el choque, podría haber provocado un

envenenamiento por cianuros en el medio marino con efectos químicos devastadores. Piénsese, por ejemplo, que si el cometa Halley chocara contra la Tierra a unos 40 km/sg, la energía liberada por el impacto sería 20000 millones de veces mayor que la de la bomba de Hiroshima.

Se inició, a partir de la publicación de estos trabajos, una de las polémicas científicas más interesante de las últimas décadas sin que, por el momento, el problema se haya resuelto totalmente. Las hipótesis extraterrestres no son plenamente aceptadas.

Así, por ejemplo, Officer y Drake (1983, 1985), Courtillot et al. (1986, 1988) o Hallam (1987) son algunos de los autores que defienden la hipótesis de un vulcanismo generalizado al final del Cretácico. En su opinión, este fenómeno podría haber creado condiciones igualmente adversas y, por tanto, haber provocado idénticos desastres medioambientales y las mismas anomalías mineralógicas y geoquímicas en los sedimentos del límite que un supuesto impacto.

El vulcanismo, conocido como Deccán Traps o Mesetas del Deccán, parece que fue sincrónico con los fenómenos ocurridos hace 65 m.a. Originalmente, las coladas de lava pudieron cubrir más de 2 millones de km² y el volumen total pudo haber sido de más de 2 millones de km³. Para Courtillot et al. (op. cit.), dado que el manto tiene una composición análoga a la de algunos meteoritos, éste podría haber generado, a través del vulcanismo, las mismas anomalías. De hecho, estudios posteriores al planteamiento de las hipótesis extraterrestres han mostrado enriquecimientos en Ir en conexión con fenómenos volcánicos (e. g. Zoller et al. 1983; Olmez et al. 1986; Koeberl, 1989). También se han descrito cuarzos con "características de choque" en estructuras terrestres no relacionadas con impactos (Carter et al. 1986, 1990; Officer y Carter, 1991). La abundancia de esmectitas se explicaría fácilmente como el resultado de la alteración de cenizas volcánicas, y las esférulas son interpretadas también en el marco de una hipótesis volcánica.

Fruto de esta polémica es el gran número de trabajos publicados, acumulándose en los últimos trece años cada vez más información sobre el evento catastrófico que marcó el límite Cretácico-Terciario (K/T)⁽¹⁾. La relación de antecedentes bibliográficos sería casi interminable si se pretendiera mencionarlos a todos. Por ello, en la Tabla I.1 se recogen las citas más relevantes en relación con las cuestiones generales y con las anomalías mineralógicas y geoquímicas de los sedimentos del límite en las secuencias más conocidas (Fig. 1), por lo que el lector dispone de una información resumida pero exhaustiva.

El número de secuencias estratigráficas completas conocidas de esta edad también se ha incrementado notablemente en los últimos años, como consecuencia de una intensa búsqueda a escala mundial, no sólo de afloramientos sino también a través de las campañas de perforación oceánica del DSDP (Deep Sea Drilling Project) y del ODP (Ocean Drilling Project). Entre los afloramientos conocidos, algunos de los más completos se encuentran en España y en el Sur de Francia, los cuales han sido seleccionados para esta Tesis.

(1) Internacionalmente el tránsito Cretácico-Terciario suele abreviarse como K/T, de la palabra alemana "Kreide" para el Cretácico.

Tabla I.1. Sinopsis bibliográfica más relevante sobre el tránsito Cretácico-Terciario.

Localidad	Autor
1. Aspectos generales	<p><i>Alvarez y Asaro (1990)</i> <i>Alvarez et al. (1980, 1984)</i> <i>Courtillot (1990)</i> <i>Courtillot et al. (1986)</i> <i>Dercourt et al. (1986)</i> <i>Garwin (1988)</i> <i>Ginsburg et al. (1989)</i> <i>Hallam (1984, 1987, 1988, 1992)</i> <i>Hsü (1980, 1981, 1984, 1989a, 1989b)</i> <i>Hsü et al. (1982)</i> <i>Jablonski (1992)</i> <i>Kauffman (1988)</i> <i>Kerr (1991)</i> <i>Linares (1989)</i> <i>MacLeod y Keller (1991a, 1991b)</i> <i>Officer y Drake (1983, 1985)</i> <i>Officer et al. (1987, 1992)</i> <i>Perch-Nielsen (1986)</i> <i>Prinn y Fegley (1987)</i> <i>Raup (1987, 1988)</i> <i>Rocchia et al. (1984)</i> <i>Smit (1990, 1991)</i> <i>Surlyk (1980, 1992)</i> <i>Vera (1989, 1990)</i> <i>Wiedmann (1988)</i> <i>Wright et al. (1982)</i></p>
2. Enriquecimiento en Ir y otras anomalías geoquímicas	<p><i>Agost (España)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992a)</i> <i>Smit (1989, 1990)</i></p> <p><i>Biarritz (Francia)</i> <i>Bonté et al. (1984)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i> <i>Rocchia et al. (1987)</i> <i>Smit y ten Kate (1982)</i></p> <p><i>Brownie Butte (USA)</i> <i>Schmitz (1992)</i></p> <p><i>Caravaca (España)</i> <i>Kyte et al. (1985)</i> <i>Rocchia et al. (1987)</i> <i>Schmitz et al. (1988)</i> <i>Smit (1989, 1990)</i> <i>Smit y Hertogen (1980)</i></p> <p><i>Chancet Rocks (N. Zelanda)</i> <i>Brooks et al. (1986)</i></p> <p><i>Clear Creek-South (USA)</i> <i>Gilmore et al. (1984)</i></p>

	Localidad	Autor
2. Enriquecimiento en Ir y otras anomalías geoquímicas	Clear Creek-North (USA)	<i>Schmitz (1992)</i>
	Coal Valley (Canadá)	<i>Lerbekmo et al. (1987)</i>
	DSDP 465A	<i>Kyte et al. (1980)</i> <i>Michel et al. (1982)</i>
	DSDP 524	<i>Hsü et al. (1982)</i>
	DSDP 577B	<i>Michel et al. (1985)</i>
	DSDP 596	<i>Zhou et al. (1991)</i>
	El Kef (Túnez)	<i>Kuslys y Krähenbül (1983)</i>
	Finestrat (España)	<i>Jéhanno et al. (1987)</i>
	Flaxbourne River (Nueva Zelanda)	<i>Strong et al. (1987)</i>
	Frenchman Valley (Canadá)	<i>Lerbekmo et al. (1987)</i>
	Gossau (Austria)	<i>Preisinger et al. (1986)</i>
	Gubbio (Italia)	<i>Alvarez et al. (1980)</i> <i>Crocket et al. (1988)</i> <i>Rocchia et al. (1990a)</i>
	Hendaya (Francia)	<i>Hadji (1986)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>
	Lattengerbirge (Alemania)	<i>Graup et al. (1989)</i>
	Madrid (USA)	<i>Schmitz (1992)</i>
	Mangyshalak (C.E.E)	<i>Nazarov et al. (1982)</i>
	Meghalaya (India)	<i>Bhandari et al. (1987, 1993)</i>
	Monte Urko (España)	<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>
	Needles Point (N. Zelanda)	<i>Brooks et al. (1986)</i> <i>Tredoux et al. (1989)</i>
	Nye Klov (Dinamarca)	<i>Nazarov et al. (1982)</i>
ODP 738C	<i>Schmitz et al. (1991)</i>	
Petriccio (Italia)	<i>Alvarez et al. (1980)</i>	

	Localidad	Autor	
2. Enriquecimiento en Ir y otras anomalías geoquímicas.	Raton (USA)	<i>Schmitz (1992)</i>	
	Red Deer Valley (Canadá)	<i>Lerbekmo y Louis (1986)</i>	
	Sopelana (España)	<i>Rocchia et al. (1988)</i>	
	Starkville-North (USA)	<i>Gilmore et al. (1984)</i>	
	Starkville-South (USA)	<i>Gilmore et al. (1984)</i> <i>Schmitz (1992)</i>	
	Stevns Klint (Dinamarca)	<i>Alvarez et al. (1980)</i> <i>Ganapathy (1980)</i> <i>Kyte et al. (1985)</i> <i>Schmitz et al. (1988)</i>	
	Sugarita (USA)	<i>Gilmore et al. (1984)</i>	
	Teapot Dome (USA)	<i>Schmitz (1992)</i>	
	Woodside Creek (N. Zelanda)	<i>Brooks et al. (1984, 1986)</i> <i>Tredoux et al. (1989)</i>	
	York Canyon (USA)	<i>Gilmore et al. (1984)</i> <i>Orth et al. (1981)</i>	
	Zumaya (España)	<i>Rocchia et al. (1987)</i> <i>Smit (1989, 1990)</i>	
	3. Esférulas	Agost	<i>Martínez Ruíz et al. (1992a)</i> <i>Smit (1990)</i> <i>Smit et al. (1992a)</i>
		Arroyo El Mimbral (Mexico)	<i>Smit et al. (1992b)</i>
Caravaca		<i>DePaolo et al. (1983)</i> <i>Hansen et al. (1986)</i> <i>Izett (1987)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992c,d)</i> <i>Montanari (1991)</i> <i>Montanari et al. (1983)</i> <i>Ortega Huertas et al. (1992)</i> <i>Ortega Huertas et al. (en prensa)</i> <i>Smit y Klaver (1981)</i> <i>Smit et al. (1992a)</i>	
Dogie Creek (USA)		<i>Bohor et al. (1987)</i>	
DSDP 577		<i>Smit et al. (1992a)</i>	

	Localidad	Autor
3. Esférulas	Gubbio (Italia)	<i>Naslund et al. (1986)</i> <i>Montanari (1986, 1991)</i>
	Haiti	<i>Izett et al. (1991)</i> <i>Jéhanno et al. (1992)</i> <i>Kring y Boynton (1991)</i> <i>Koeberl y Sigurdsson (1992)</i> <i>Koeberl (1992)</i> <i>Lyons y Officer (1992)</i> <i>Sigurdsson et al. (1991)</i>
	Petriccio (Italia)	<i>Montanari et al. (1983)</i> <i>Montanari (1991)</i>
	Raton Basin (USA)	<i>Izett (1987)</i>
4. Isótopos Estables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)	Agost (España)	<i>Groot et al. (1989)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992a, b)</i> <i>Smit (1990)</i>
	Biarritz (Francia)	<i>Delacotte (1982)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i> <i>Palomo et al. (1992)</i> <i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>
	Caravaca (España)	<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i> <i>Palomo et al. (1992)</i> <i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i> <i>Smit (1990)</i>
	DSDP 524	<i>Hsü et al. (1982)</i> <i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>
	DSDP 465A	<i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>
	DSDP 356	<i>Zachos y Arthur (1986)</i>
	DSDP 384	<i>Zachos y Arthur (1986)</i>
	DSDP 47.2	<i>Zachos y Arthur (1986)</i>
	DSDP 577	<i>Zachos et al. (1989)</i>
	DSDP 525A	<i>Alcalá-Herrera et al. (1992)</i>
	DSDP 527	<i>Alcalá-Herrera et al. (1992)</i>
	DSDP 528	<i>Alcalá-Herrera et al. (1992)</i>

	Localidad	Autor	
4. Isótopos Estables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)	DSDP 529	<i>Alcalá-Herrera et al. (1992)</i>	
	El Kef (Túnez)	<i>Keller y Lindinger (1989)</i> <i>Lindinger (1988)</i> <i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>	
	Lattengerbirge (Alemania)	<i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>	
	Monte Urko (España)	<i>Goróstidi y Lamolda (1991)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
	ODP 690C	<i>Stott y Kenett (1989)</i>	
	Sopelana	<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
	Stevns Klint (Dinamarca)	<i>Perch-Nielsen et al. (1982)</i>	
	Zumaya	<i>Margolis et al. (1987)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i> <i>Mount et al. (1986)</i>	
	5. Isótopos de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	Agost (España)	<i>Martínez Ruíz et al. (1992a, b)</i>
		Biarritz	<i>Martínez Ruíz et al. (1992a, b)</i> <i>Nelson et al. (1991)</i>
Braggs (USA)		<i>Jones et al. (1987)</i>	
Caravaca (España)		<i>DePaolo et al. (1983)</i> <i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
DSDP 356		<i>Martin y Macdougall (1991)</i>	
DSDP 384		<i>Martin y Macdougall (1991)</i>	
DSDP 528		<i>Martin y Macdougall (1991)</i>	
DSDP 577A		<i>Martin y Macdougall (1991)</i>	
Monte Urko (España)		<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
Sopelana (España)		<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
Zumaya (España)		<i>Martínez Ruíz et al. (1992b)</i>	
6. Mineralogía de arcillas		Agost (España)	<i>Martínez Ruíz et al. (1992a, e)</i>
		Biarritz (Francia)	<i>Delacotte (1982)</i> <i>Jéhanno et al. (1987)</i>

	Localidad	Autor
6. Mineralogía de arcillas	Caravaca (España)	<i>Jéhanno et al. (1987)</i> <i>Lindinger (1988)</i> <i>Martínez Ruiz et al. (1992e)</i> <i>Rampino y Reynolds (1983)</i> <i>Vannucci et al. (1990)</i>
	DSDP 525	<i>Chamley et al. (1984)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	DSDP 527	<i>Chamley et al. (1984)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	DSDP 528	<i>Chamley et al. (1984)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	DSDP 529	<i>Chamley et al. (1984)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	El Kef (Túnez)	<i>Jéhanno et al. (1987)</i> <i>Lindinger (1988)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	Finestrat (España)	<i>Rocchia et al. (1990)</i>
	Gubbio (Italia)	<i>Jéhanno et al. (1987)</i> <i>Johnsson y Reynolds (1985)</i> <i>Rampino y Reynolds (1983)</i> <i>Robert y Chamley (1990)</i>
	ODP 689	<i>Robert y Chamley (1990)</i>
	ODP 690	<i>Robert y Chamley (1990)</i>
	Raton Basin (USA)	<i>Pollastro y Pillmore (1987)</i>
	Stevns Klint (Dinamarca)	<i>Elliot et al. (1989)</i> <i>Jéhanno et al. (1987)</i> <i>Kastner et al. (1984)</i>

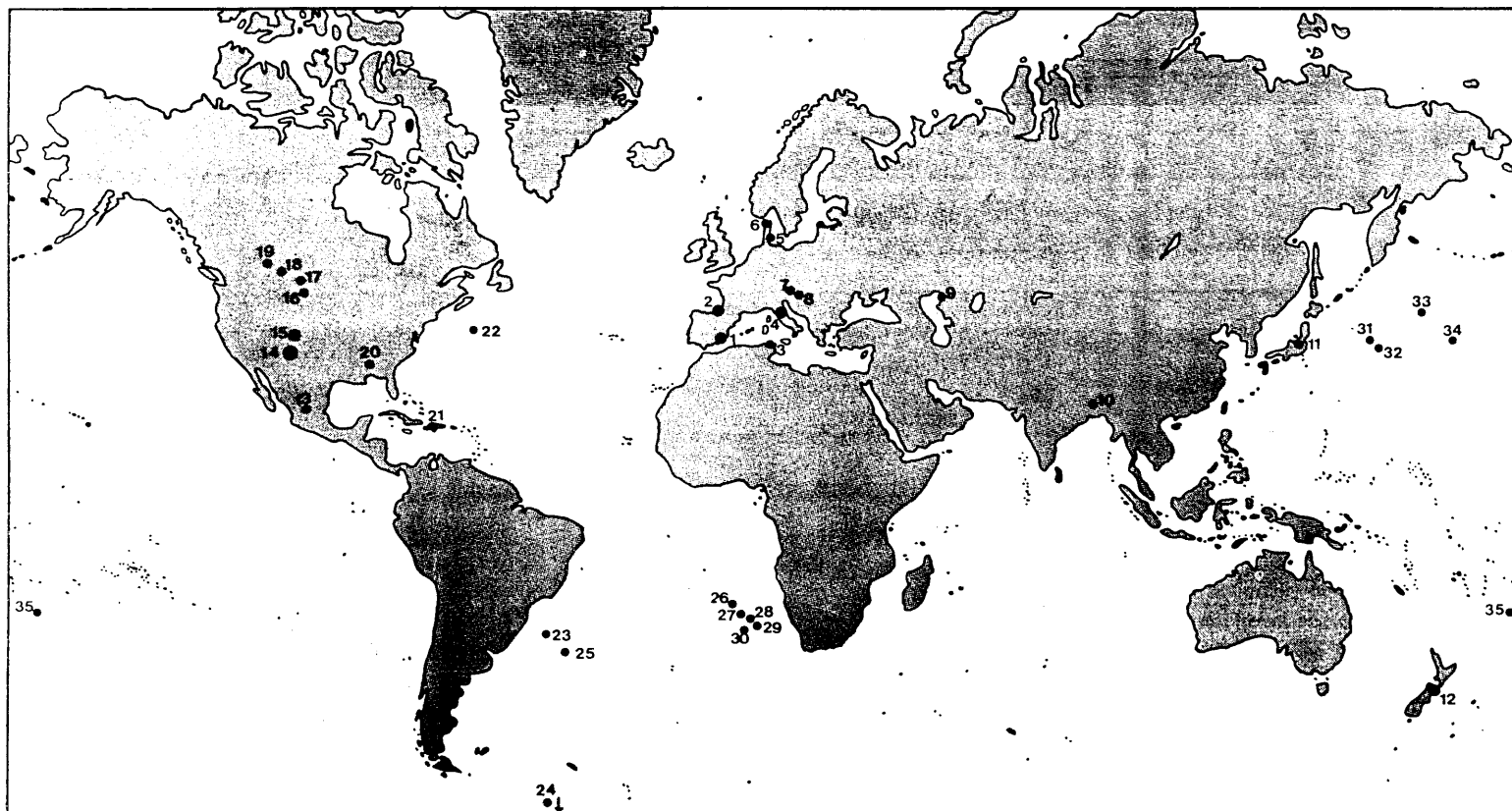


Fig. I.1. Situación de algunas de las secciones más conocidas del límite K/T. **Afloramientos:** 1. Cordilleras Béticas (España): Agost, Caravaca, Finestrat. 2. Cuenca Vasco-Cantábrica (España-Francia): Sopelana, Monte Urko, Zumaya, Hendaya, Biarritz. 3. El Kef (Túnez). 4. Gubbio, Petriccio (Italia). 5. Stevns Klint y 6. Nye Klov (Dinamarca). 7. Lattengerbirge (Alemania). 8. Gossau (Austria). 9. Mangyshlak (CEI). 10. Meghalaya (India). 11. Hokkaido (Japón). 12. Chancet Rocks, Flaxbourne River, Needles Point, Woodside Creek, Waipara (Nueva Zelanda). 13. Arroyo el Mimbral (Méjico). 14. USA: York Canyon, Sugarita, Raton (Nuevo Méjico), Starkville N y S, Madrid (Colorado). 15. USA: Teapot Dome, Dogie Creek (Wyoming). 16. Brownie Butte (Montana, USA). 17. Frenchman Valley (Saskatchewan, Canadá). 18. Red Deer Valley (Alberta) y 19. Coal Valley (Alberta, Canadá). 20. Braggs (Alabama, USA). 21. Haiti. **Sondeos:** 22. DSDP 384. 23. DSDP 356. 24. ODP 689. 25. ODP 690. DSDP: 26. 527. 27. 528. 28. 529. 29. 525A. 30. 524. 31. 47-2. 32. 577. 33. GPC-3. 34. 465-A. 35. 596.

Los **objetivos** propuestos en esta Tesis Doctoral han sido los siguientes:

1. Caracterización geoquímica y mineralógica detallada del Maastrichtiense terminal, del Daniense basal y del límite Cretácico/Terciario en las secciones estudiadas, con objeto de aportar nuevos datos sobre las hipótesis genéticas anteriormente mencionadas.
2. Discernir entre los efectos de carácter global y aquéllos relacionados con fenómenos locales acaecidos en la cuenca de depósito.
3. Comparación del tránsito Cretácico/Terciario con otros intervalos temporales en los que pudieran existir anomalías análogas con objeto de obtener una mejor precisión sobre las características propias del límite K/T.
4. Aplicación de los criterios geoquímicos y mineralógicos al establecimiento de las condiciones en las que se desarrolló la sedimentación en el límite K/T.

II. METODOLOGIA

II. METODOLOGIA

II.1. MUESTREO DE LAS SECUENCIAS

La selección de los afloramientos estudiados se ha basado en una detallada datación micropaleontológica realizada por diversos autores (véanse las descripciones de las secciones en el Capítulo III), con objeto de garantizar la continuidad sedimentaria a través del tránsito Cretácico-Terciario. Se han estudiado los siguientes afloramientos: "Sopelana" (SO), "Monte Urko" (UR), "Zumaya" (ZU), "Hendaya" (HY) y "Biarritz" (B) en el dominio de la Cuenca Vasco-Cantábrica; "Agost" (A) y "Caravaca" (CA) en el dominio de la Cordillera Bética.

En todas las secuencias se han muestreado los niveles más próximos al tránsito Cretácico-Terciario, y en Zumaya y Caravaca también el tramo correspondiente al tránsito Paleoceno/Eoceno (P/E).

El intervalo de muestreo ha sido centimétrico, y se ha podido realizar con mayor o menor detalle dependiendo de las condiciones de exposición en cada una de las secciones (véase descripción en el Capítulo III).

II.2. LABORATORIO

II.2.1. PREPARACION DE LA MUESTRA

HOMOGENEIZACION

Previa desagregación, lavado con agua bidestilada y secado a temperatura ambiente de las muestras, las más ricas en carbonatos fueron trituradas hasta un tamaño inferior a 2 mm. Las de naturaleza arcillosa no requirieron este tipo de molienda.

Mediante sucesivos cuarteos se separaron diversas partes de cada una que fueron empleadas en los estudios siguientes:

- 1) Mineralogía de la muestra total y estudio geoquímico. Para ello se molió en mortero de ágata y se tamizó hasta un tamaño inferior a 270 mallas A.S.T.M. (0.053 mm).
- 2) Extracción de la fracción arcilla.
- 3) Separación de la fracción mayor de 20 μm .

EXTRACCION DE LA FRACCION ARCILLA

Eliminación de carbonatos

En algunas ocasiones fue necesario eliminar previamente la materia orgánica, para lo que se usó H_2O_2 a 20 volúmenes. Una vez concluída su oxidación (cese de efervescencia) se lavó la muestra con agua mediante sucesivas decantaciones.

La eliminación de los carbonatos se ha realizado empleando:

- HCl 0.2 N en el primer ataque, incrementando la concentración hasta 1 N, siempre con agitación constante de la muestra (Ray et al. 1957; Ostrom, 1961).
- ácido acético, partiendo de 0.3 N hasta 1N, también con agitación constante de la muestra.

Cuando, por medida del pH o ausencia de efervescencia, se comprobó la finalización del proceso, se procedió -mediante sucesivas decantaciones- a la eliminación de cloruros o de acetatos.

Separación de la fracción arcilla

Realizado el proceso anterior se agitó la muestra durante 5 minutos (ocasionalmente se añadió NH_3 al 10% y, muy excepcionalmente, hexametáfosfato sódico), y se procedió a la extracción de la fracción arcilla por centrifugación de la muestra. Para ello se empleó una centrífuga marca KUBOTA KS-8000.

Mediante la ley de Stokes pueden calcularse las velocidades de caída de los diferentes granos en suspensión. Las partículas $> 2 \mu\text{m}$ tardan 8 horas en descender 10 cm en la columna de agua en la que se encuentran en suspensión; por encima de estos 10 cm quedarían las partículas $< 2 \mu\text{m}$. La centrifugación disminuye el tiempo de caída de las partículas por aumento de la aceleración de la gravedad. Tan sólo se necesitan condiciones de velocidad angular y tiempo mediante las que se igualen las condiciones de decantación. Estas han sido 100 sg a 1000 r.p.m., parada rápida y extracción de los 4 cm superiores de la disolución, obteniendo resultados muy similares a los de decantación en 8 horas. Esta operación se ha repetido hasta asegurar la total extracción de la fracción arcilla.

Separación de la fracción $> 53 \mu\text{m}$

Se ha realizado en las muestras de la lámina de sedimento del tránsito Cretácico-Terciario y en los niveles adyacentes, con el fin de separar las esférulas que aparecen en dicha lámina y comprobar su existencia o no en los otros niveles. La muestra se desagregó en agua, lavándola y tamizándola con un tamiz de 270 mallas A.S.T.M. (0.053 mm). La fracción mayor de este tamaño se secó a temperatura ambiente, y con una lupa binocular se separaron las esférulas mencionadas. Posteriormente se lavaron con ácido (HCl 1 N) y se trataron con ultrasonidos en agua bidestilada hasta conseguir su perfecta limpieza.

II.2.2. MINERALOGIA

DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

Se ha empleado un difractómetro Philips PW 1710 (Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada) equipado con rendija automática. El registro de los diagramas se ha realizado mediante programas informáticos (Nieto et al., 1989; Martín Ramos, 1990). Los diagramas de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ de algunas muestras se contrastaron usando un Difractómetro Philips PW 1710 con registro manual, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco .

Estudio mineralógico cualitativo

Muestra total

Su mineralogía se ha estudiado mediante el método del polvo cristalino en las siguientes condiciones instrumentales:

Radiación: Cu K α	Velocidad de exploración: 6° 2 θ / min
Filtro: Ni	Velocidad de papel: 1 cm/ 2 θ
Voltaje: 40 Kv	Rendija ventana: 1°
Intensidad: 40 mA	Rendija contador: 0.1°
Sensibilidad: 5. 10 ³	Zona explorada: 2° - 64° 2 θ
Constante de tiempo: 0.2	

Fracción arcilla

La mineralogía de esta fracción se ha estudiado mediante difractogramas en agregado orientado (AO), preparados a partir de una suspensión de la muestra depositada en portamuestras de vidrio y secada a temperatura ambiente. Se han realizado los siguientes tipos de difractogramas:

- Agregado orientado sin tratamiento (AO).
- Agregado orientado solvatado con etilén glicol (AO + EG) durante 48 horas a 60° C (Brunton, 1955) para caracterizar los minerales hinchables.
- Agregado orientado solvatado con dimetilsulfóxido (AO + DMSO) durante 78 horas a temperatura ligeramente inferior a 80° C (González García y Sánchez Camazano, 1968), para comprobar la existencia de caolinita en presencia de clorita.
- Agregado orientado tratado térmicamente a 550°C (AO + 550) durante 90 minutos (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961), para estudiar el comportamiento de la clorita y de los minerales hinchables, así como para asegurar la presencia de caolinita.

Las condiciones instrumentales han sido las indicadas anteriormente para el estudio de la muestra total, a excepción de las siguientes:

Sensibilidad: 2.10³
 Constante de tiempo: 0.5
 Velocidad de exploración: 1°-6° 2 θ / min
 Velocidad de papel: 1 - 4 cm/2 θ
 Zona explorada: 2° - 64°, y 3° - 23° / 2 θ

Para los diagramas realizados en la Universidad del País Vasco las condiciones instrumentales fueron: V: 40Kv; I: 20mA; V_{expl}: 2° 2 θ /min; V_{papel}: 10 mm/2 θ . El factor de escala y la constante de tiempo se regularon de tal manera que su producto fuese aproximadamente constante, y la reflexión a 10 Å estuviese por encima del 50% de la escala plena. La región explorada fue entre 2° y 50° para los AO sin tratamiento, y entre 3° y 30° para los AO con tratamiento.

Estudio mineralógico semicuantitativo.

El análisis mineralógico cuantitativo presenta una serie de condicionantes importantes como son el tamaño de grano, cristalinidad, estructura y composición química, sustituciones isomórficas, homogeneidad de la muestra, condiciones instrumentales etc. Estos problemas han sido ampliamente tratados por Bradley y Grim (1961), Gibbs (1967), Rodríguez Gallego et al. (1969), Carrol (1970), Starkes et al. (1984), etc.

Con todas estas reservas se ha abordado el estudio semicuantitativo, por lo que los datos han de considerarse solamente como indicadores relativos de la concentración de cada mineral.

Mineralogía total

Sobre el difractograma de la muestra total se han medido las áreas de las reflexiones más significativas de cada uno de los minerales, utilizando en la semicuantificación los siguientes poderes reflectantes calculados para el difractómetro Philips PW 1710 en sus condiciones instrumentales: filosilicatos: 0.09 (reflexión a 4.45 Å); calcita: 1.05 (reflexión a 3.03 Å); cuarzo: 1.43 (reflexión a 3.33 Å); feldespatos: 1.03 (reflexión a 3.18 Å).

Minerales de la arcilla

La mayoría de las medidas se han hecho en los diagramas AO + EG que presentaban mejor resolución. La determinación de la clorita y la caolinita se ha realizado teniendo en cuenta la diferencia de áreas existente entre la reflexión a 7.1 Å en AO (clorita + caolinita) y en AO + 550°C (clorita).

Los poderes reflectantes empleados han sido: illita: 0.36 (reflexión próxima a 10 Å); esmectitas: 0.93 (reflexión próxima a 17 Å); clorita, caolinita: 0.98 (reflexión a 7.1 Å); interestratificados illita/esmectita: 0.65 (reflexión en posición variable).

La identificación de éstos últimos responde al marco teórico de Reynolds y Hower (1970). Se ha utilizado la terminología de interestratificados al azar ($R=0$) y ordenados ($R=1$, $R\geq 3$) (Reynolds, 1980). Sobre la base de que significan conceptos diferentes, se considera que $R=0$ incluye más de un 40% de capas de esmectita, $R=1$ proporciones entre el 40% y el 15%, y $R\geq 3$ cantidades inferiores o iguales al 15% de capas de esmectita. En idéntico sentido, los términos esmectita e illita pueden incluir proporciones próximas al 5% de capas de illita o de esmectita, respectivamente.

Estudio composicional y estructural de las esférulas

Sobre las esférulas de feldespato potásico de las secuencias de Agost y Caravaca se llevó a cabo la caracterización estructural y composicional mediante esta técnica. Dado el pequeño tamaño de la muestra, se realizaron un total de 15 diagramas diferentes con el fin de obtener un diagrama suma lo suficientemente representativo. Los difractogramas se

obtuvieron utilizando el programa POLVO (Martín-Ramos, 1990). Respecto a las condiciones experimentales anteriormente citadas se modificaron la velocidad de exploración, que fue de $1^\circ 2\theta/\text{min}$ con toma de medidas cada $0.012^\circ 2\theta$ para diferenciar entre feldespatos alcalinos monoclinicos y triclinicos mediante las reflexiones (131) y (131), y la zona explorada, que fue entre 3° y $80^\circ 2\theta$. Con el mismo programa se interpretaron los diagramas suma obtenidos (rutina LECTOR), asignando índices a las reflexiones resultantes de acuerdo con los datos de Wright y Stewart (1968), Borg y Smith (1969) y Ribbe (1983a). Los parámetros cristalográficos se calcularon mediante afinamiento por el método de mínimos cuadrados mediante el programa LSUCRE de Appleman y Evans (1973).

El índice de triclinicidad se calculó según la relación de Goldsmith y Laves (1954), el grado de ordenamiento Si-Al según el método de Kroll y Ribbe (1987), y el grado de solución sólida a partir de los parámetros de la celdilla afinados (de acuerdo con los métodos de Waldbaum y Thompson, 1968; Kroll y Ribbe, 1983; Kroll et al., 1986; Hovis, 1986)

MICROSCOPIA OPTICA

Luz transmitida

En los niveles cuya compactación ha permitido la preparación de láminas delgadas se ha abordado su estudio con un microscopio Leitz, centrándose éste en el análisis textural de la roca carbonatada, presencia de fósiles o cualquier posible información sobre el medio de depósito.

Luz reflejada

Se ha utilizado sólo para el estudio de las concentraciones de pirita a techo del Cretácico en la secuencia de Hendaya. Se ha empleado un microscopio Leitz.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica ha permitido un detallado estudio morfológico de las esférulas, de los minerales de la arcilla, de los cristales autigénicos y de los granos detríticos. Estos estudios se han complementado con microanálisis cualitativo de los minerales de la arcilla en polvo, y cuantitativo de las esférulas sobre láminas delgado-pulidas. Los equipos utilizados han sido los siguientes:

- Zeiss DSM 950 de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, equipado con Microanálisis Link QX 2000.
- Jeol Cambridge S 360 del Departamento Geomineralogico de la Universidad de Bari (Italia) equipado con Microanálisis Link AN 10000.
- Jeol JSM-820 de los Servicios Técnicos de la Universidad de Cádiz, equipado con Microanálisis Link.
- ISI Super III del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del M.O.P.T en Madrid, equipado con Microanálisis Kevex 5100-C.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-AEM)

Se ha empleado fundamentalmente en la correcta caracterización de los minerales de la arcilla y en el estudio de las esférulas.

Los equipos utilizados han sido :

- Jeol JEM 2000 FX equipado con Microanálisis Link AN 10000, del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.
- Jeol 1200 FX equipado con Microanálisis Link AN 10000, de los Servicios Técnicos de la Universidad de Cádiz.

Las fórmulas mineralógicas se han calculado suponiendo que todas las cargas químicas están compensadas, de acuerdo con el procedimiento de López Galindo et al. (1989). Las fórmulas en micas, esmectitas e interestratificados R1 están normalizadas a 11 oxígenos; las de cloritas a 14 oxígenos. Para las micas se ha supuesto todo el hierro como Fe^{2+} y para las esmectitas como Fe^{3+} . En el caso de las cloritas el 10% de hierro como Fe^{3+} , de acuerdo con Whittle (1986).

Los factores de proporcionalidad empleados han sido los siguientes:

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Jeol 1200 FX	2.04	1.36	1.08	1.00	0.69	0.67	0.76	0.60	0.62
Jeol 2000 FX	2.08	1.34	1.05	1.00	0.80	0.93	0.90	0.98	1.00

El tiempo de adquisición de los espectros ha sido siempre de 100 segundos y el tiempo muerto no ha superado el 15%.

MICROSONDA ELECTRONICA (EPMA)

Se ha empleado para una precisa caracterización mineralógica de las esférulas de la lámina de sedimento del tránsito K/T, así como en el estudio de algunos de los tramos carbonatados de las secuencias. También se utilizó en el estudio de muestras correspondientes a discontinuidades marcadas por "hard ground", cuya información se incluye en la comparación geoquímica de los sedimentos del tránsito K/T con los de otras discontinuidades. Se utilizó un equipo Cameca Camebax SX-50, de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

II.2.3. GEOQUIMICA

Como es conocido, existen diferencias en los resultados obtenidos en función no sólo del Laboratorio de Análisis, aún utilizando idéntica técnica, sino también de la técnica empleada. En el caso presente, donde la complejidad analítica ha obligado a acudir a diversos Laboratorios y Centros de Investigación nacionales y extranjeros, se ha tratado de minimizar este efecto empleando -como patrones- varias muestras que han sido analizadas en todos los Laboratorios y mediante las diversas técnicas.

FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

Con esta técnica se han analizado los siguientes elementos: Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Mn, Fe, Ti y P, y, en algunas secuencias, también los elementos traza. Los análisis se han realizado en el Departamento Geomineralógico de la Universidad de Bari (Italia) y en los Laboratorios X-Ray Assay de Ontario (Canadá).

El procedimiento analítico seguido fue:

- Departamento Geomineralógico: Se empleó un espectrómetro Philips PW 1480. La muestra se calcinó durante 12 horas. Se mezclan 5 g de muestra con elvacita y se prepara una pastilla de 38 mm de diámetro. En la corrección de los efectos matriz se han seguido los métodos propuestos por Franzini et al. (1975) y por Leoni y Saitta (1976).

- Laboratorios X-Ray Assay: Se ha empleado un Espectrómetro Philips PW 1600. La muestra se calcinó a 950°C durante una hora, empleando 1.3 g de muestra que se funden con 5 g de tetraborato de Li, con lo que se prepara una pastilla de 40 mm de diámetro.

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA (AAS)

Elementos traza en carbonatos

Mediante esta técnica se han medido los elementos traza de la fase carbonatada: Fe, Mg, Mn, Sr, Ni, Zn, Cr, K y Na.

Los análisis se realizaron en el Laboratoire de Géologie des Bassins Sédimentaires (Département de Géologie Sédimentaire, Universidad Paris VI, Francia), de acuerdo con el procedimiento descrito en detalle por Richebois (1990).

Las muestras se molieron con un molino de anillos de carburo de W, hasta un tamaño $< 30 \mu$; 5 gramos de la muestra se atacaron con ácido acético 1N y se hizo un doble filtrado del residuo de ataque. El filtrado se evaporó y se añadieron 100 ml de HCl al 30% evaporando nuevamente para garantizar la eliminación total de acetatos del medio, de acuerdo con el procedimiento de Renard y Blanc (1972). Se añadieron 40 ó 20 ml de HCl al 30%, según que la muestra fuera más o menos rica en carbonatos, llevándose la disolución hasta 200 ó 100 ml con agua bidestilada. Se obtiene así la disolución que se analizará en el espectrofotómetro, una vez realizadas las diluciones correspondientes para cada elemento.

Determinación de Arsénico

Los análisis se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada, con un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 2380 equipado con un generador de hidruros MSH-10.

Se pusieron 100 mg de muestra en una bomba de digestión para microondas (PARR 4782), se añadieron 1.5 ml de HNO_3 , poniendo la cápsula en el microondas 1 minuto al máximo rendimiento. Se deja enfriar y se añaden 0.7 ml de HClO_4 , 0.4 ml de H_2SO_4 y 1.5 ml de HNO_3 , calentando en el microondas en tres intervalos de 1.5 minutos; se vuelve a enfriar,

procediendo después al filtrado. Se afora con agua desionizada a 25 ml; de esta disolución se toman diferentes volúmenes que se llevan a 50 ml con una disolución de HCl al 1.5%. Para evitar la interferencia de matriz se utiliza el método de adición de patrón. Del volumen final se toman 10 ml y se ponen en el vaso de reacción del generador de hidruros, que se acopla al aparato y se procede a la medida.

ESPECTROSCOPIA DE PLASMA (ICP)

Mediante esta técnica (Laboratorios X-Ray Assay) se han analizado los siguientes elementos: Be, B, Li, Mg, Al, P, K, Ca, Sr, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, y Bi.

La digestión de la muestra se realizó en función de los elementos a analizar. Para el Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Ag y Zn se hace con HNO₃ durante media hora, añadiendo después HCl continuando la digestión durante otras 2 horas. El resto de los elementos requieren un mayor ataque de la muestra con HNO₃, H₂F₂ y HCl en una digestión que dura aproximadamente 4 horas. El análisis de B, Be, Ge y V requiere la fusión de la muestra con KOH y el posterior ataque con HCl.

También se ha empleado la Espectroscopía de Plasma en el análisis de los elementos del grupo del Pt (PGE), el Re y el Au, según el siguiente procedimiento (Nickel Sulphide fire assay). Se mezclaron 25 g de muestra con 100 g de fundente, que contenga 16 gr de Ni y 10 de S, sometiendo la mezcla a 1100°C durante 90 minutos. El NiS formado atrapa los elementos objeto del análisis. Este método proporciona los siguientes niveles de detección: Ir (0.1 ppb); Au, Pd, Pt, Re, Rh y Ru (1 ppb); Os (3 ppb).

Sobre los núcleos de las esférulas de la sección de Caravaca se realizaron análisis mediante esta técnica utilizando un sistema de Ablación Laser (Perkin Elmer 302 acoplado a un espectrómetro PE SCIEX ICP-MS Elan-5000, Uberlingen-Alemania). Los cráteres producidos fueron de 40-80 μm de diámetro y de 10-40 μm de profundidad. Para la calibración se utilizó el vidrio NBS-612 y silicio. El límite de detección es de 0.10-0.15 ppm.

ACTIVACION NEUTRONICA (NA)

Los análisis se han realizado en los Laboratorios X-Ray Assay de Ontario (Canadá), en el Dipartimento di Chimica Generale de la Universidad de Pavia (Italia) y en el Laboratoire Pierre Süe du Centre des Etudes Nucleaires de Saclay (Paris, Francia). Los elementos analizados han sido los del Grupo de las Tierras Raras (REE), Na, Ca, Cr, Fe, Co, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tb y U en los Laboratorios X-Ray Assay; Au, elementos del grupo del Pt (PGE) así como otros elementos traza en la Universidad de Pavia; medidas de Ir también se realizaron en el Centre des Etudes Nucleaires de Saclay (Paris).

- Laboratorios X-Ray Assay: Las muestras se irradiaron durante 1 hora con un flujo de neutrones de $7 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en un Reactor 2MW McMaster, dejando las muestras durante 7 días para su desintegración, y efectuando una segunda medida de comprobación entre 1 y 5 días más tarde.

- Dipartimento di Chimica Generale: Las muestras se irradiaron durante 12 horas con un flujo

de neutrones de $1 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en un Reactor KW Triga Mark II, dejando las muestras durante 3 días para su desintegración, y realizando una segunda medida de comprobación a los 14 y 30 días. Los estándares utilizados fueron basalto (BCR-1 del USGS) y un granito calco-alcalino (GS-N del ANTR en Francia).

- Centre des Etudes Nucleaires: Las muestras se irradiaron durante un tiempo variable de 2 a 15 horas según el contenido en carbonatos (10-15 horas para las muy ricas y las más 2-5 para las más pobres), con un flujo de neutrones de 1 a $2 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en un Reactor OSIRIS, dejando las muestras durante 3 días para su desintegración y haciendo una segunda medida de comprobación posteriormente. Los espectros gamma obtenidos se miden con detector de Ge de alta pureza.

ANALISIS ISOTOPICOS

Carbono y Oxígeno

Muestra total

Se ha estudiado la composición isotópica de C y O de la parte carbonatada sobre la muestra total. Los análisis se han realizado en el Laboratorio de Geoquímica de la Estación Experimental del Zaidín (Granada, España), en el Laboratoire de Géologie des Bassins Sédimentaires (Université Paris VI, Francia) y, en su mayor parte, en el Stable Isotope Laboratory (Geological Institut-ETH Zentrum, Zürich, Suiza). Los Espectrómetros de Masas utilizados han sido: Finnigan Mat 251, VG Micromass 602 y VG Micromass 903.

De manera muy resumida el procedimiento seguido en la determinación isotópica fue el siguiente:

Ataque de la muestra, previa desgasificación de la misma, con H_3PO_4 ultrapuro y separación del CO_2 producido. Esta separación se hace en una línea de vacío mediante una primera trampa con una mezcla de alcohol-metanol y CO_2 helado que retiene el vapor de agua, y después con una trampa de N_2 líquido se retiene el CO_2 . Este se pasa bien al portamuestras que después se llevará al espectrómetro o, en el caso del Laboratorio del ETH Zentrum, a una cámara que conecta directamente con el espectrómetro.

Los resultados se han expresado según los patrones establecidos por Craig (1957), en concreto respecto al PDB y los datos correspondientes al $\delta^{18}\text{O}$ se han obtenido también expresados respecto al SMOW.

En los dos primeros Laboratorios mencionados la extracción del gas se realizó en una macrolínea, habiendo dejado la muestra reaccionar a 25°C durante 8-12 horas. En el Laboratorio del ETH Zentrum se utilizó una microlínea. En ella la reacción de la muestra se hace en un horno a 50°C en un tiempo mucho más breve (variable dependiendo del contenido en carbonatos pero nunca superior a 1 hora).

Carbono orgánico

La determinación de la composición isotópica se hizo también sobre el C orgánico en

el Stable Isotope Laboratory (Geological Institut-ETH Zentrum, Zürich, Suiza). El CO_2 se obtuvo por combustión de la muestra descarbonatada según el método descrito por Craig (1957), expresándose los resultados también en ‰ PDB.

Estroncio

Los análisis se realizaron en el Centro di Studio per la Geochimica Applicata alla Stratigrafia Recente (Dipartimento di Scienze della Terra) de la Universidad de Roma (Italia), empleando un espectrómetro de masas MICROMASS 54 E. Los resultados, tanto de la fase carbonatada como silicatada, se normalizaron a la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.1194$. Se utilizó el patrón NBS 987 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71024 \pm 0.00002$).

Samario-Neodimio

Los análisis también se realizaron en el Centro anteriormente mencionado, sobre la muestra total, empleando un espectrómetro de masas MICROMASS 54 E y un FINNIGAN MAT 262. Se utilizaron patrones de Nd con un valor de la relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51283 \pm 2$.

DETERMINACION DEL CONTENIDO EN MATERIA ORGANICA

Estos análisis se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química y Combustibles de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid. El equipo utilizado fue un analizador de materia orgánica (oil show analyzer) modelo ROCK-EVAL II. El procedimiento seguido fue el de pirólisis (600°C) de la muestra. Se utilizaron 100 mg de muestra en diferentes crisoles, que el analizador va tomando mediante un muestreador automático. De las medidas, expresadas en una serie de curvas, se deduce el contenido en carbono orgánico total.

De forma esquemática la metodología empleada se resume en la Figura II.1 y en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Resumen analítico.

	XRD	SEM	TEM	EPMA	XRF	AAS	ICP	NA	MS
Mineralogía total	•	•							
Mineralogía arcillas	•	•	•						
Esférulas	•	•	•	•			•		
El. mayoritarios					•		•		
El. minoritarios					•		•	•	
REE								•	
PGE							•	•	
Fase carbonatada						•			
Isótopos									•

XRD: Difracción de Rayos X; SEM: Microscopía Electrónica de Barrido; TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión; AEM: Microanálisis mediante TEM; EPMA: Microsonda Electrónica; XRF: Fluorescencia de Rayos X; AAS: Espectrofotometría de Absorción Atómica; ICP: Espectroscopía de Plasma; NA: Activación Neutrónica; MS: Espectrometría de Masas.

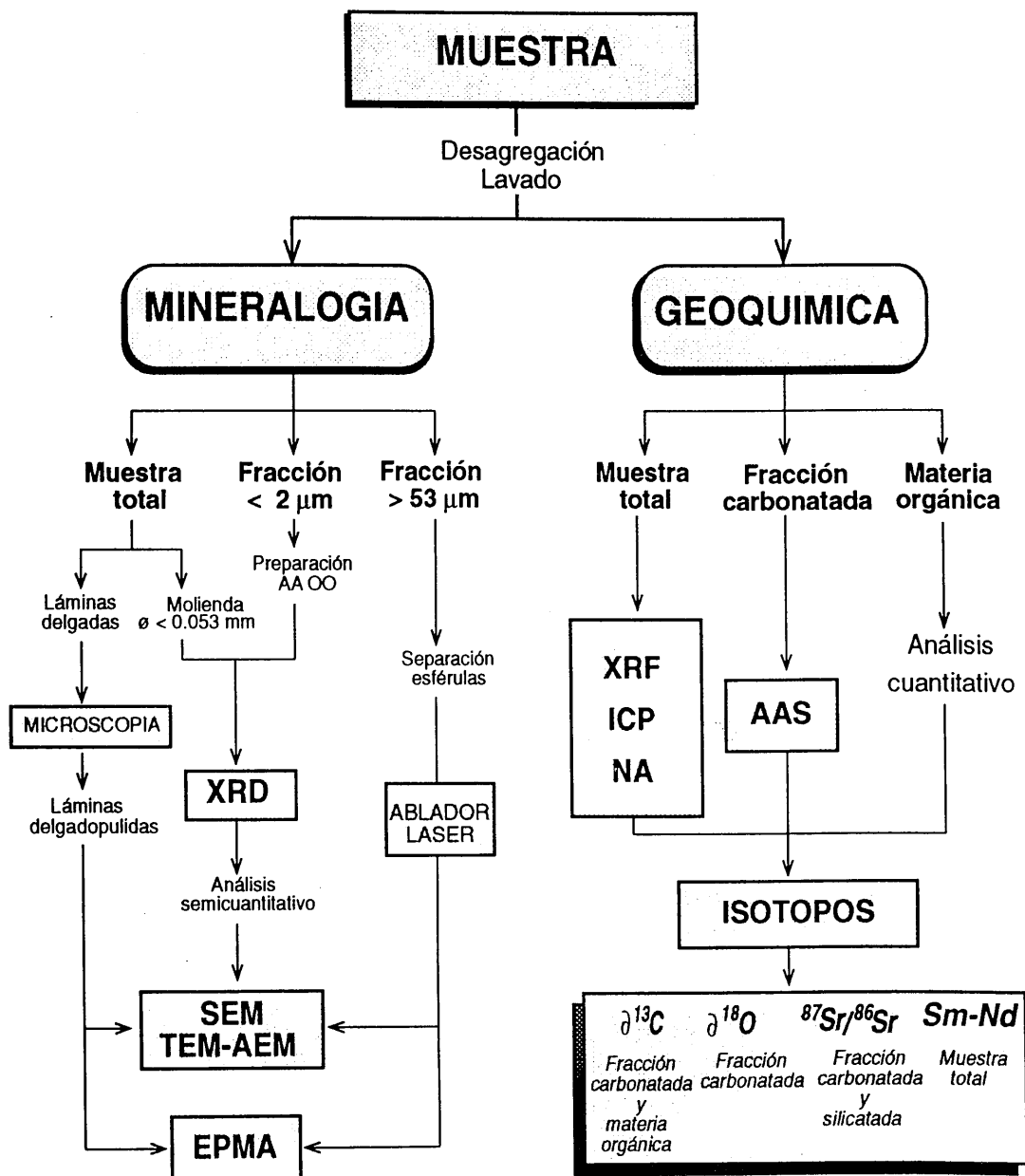
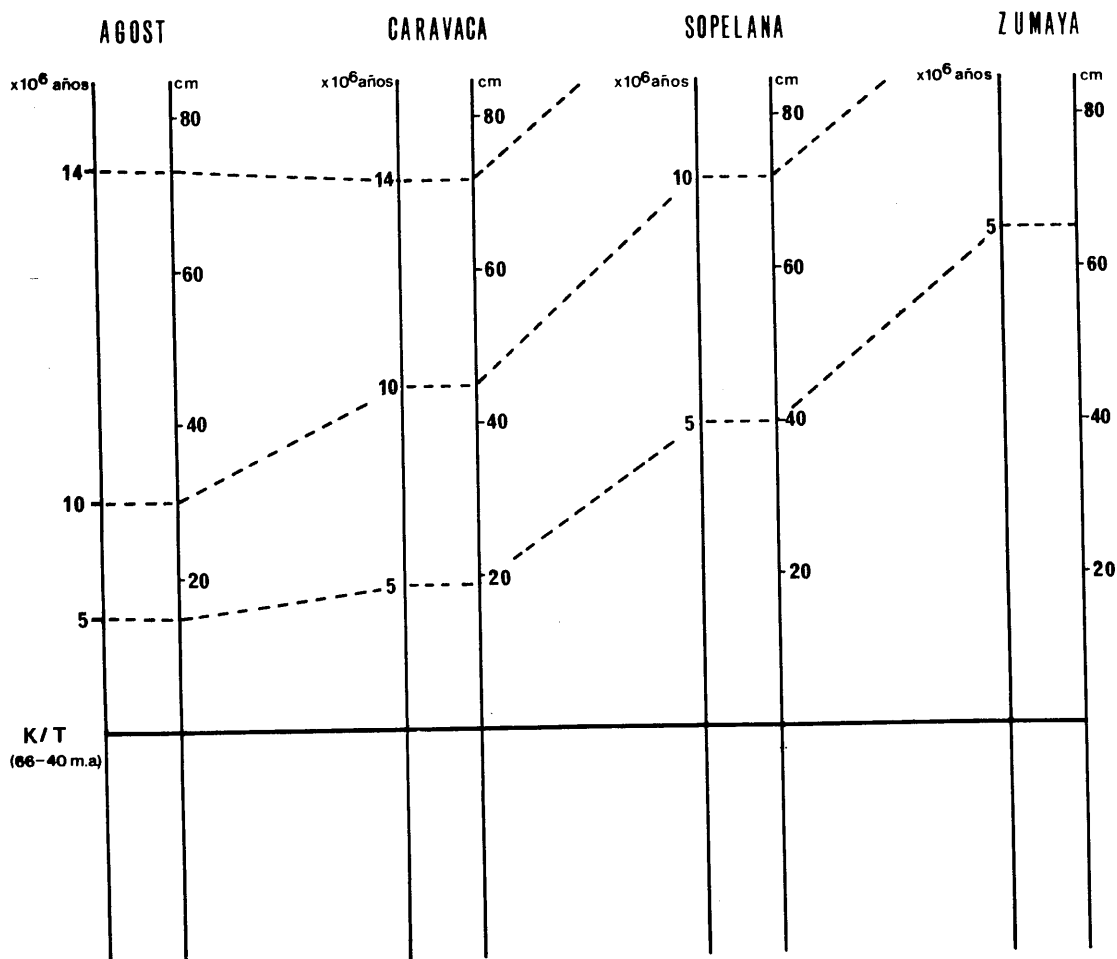


Fig. II.1. Esquema de la metodología de laboratorio empleada en el estudio mineralógico y geoquímico de las muestras.

The first part of the report deals with the general geology of the area. It describes the various geological formations and their distribution. The second part discusses the geology of the specific area under study, including the location and extent of the geological features. The third part deals with the geology of the area, including the location and extent of the geological features. The fourth part discusses the geology of the area, including the location and extent of the geological features.

III. GEOLOGIA

DISTRIBUCION TEMPORAL DEL DANIENSE. En esta Tesis no se han abordado los estudios micropaleontológicos y magnetoestratigráficos que hubieran permitido realizar cálculos sobre las velocidades de sedimentación en las diferentes secciones estudiadas. No obstante, con objeto de expresar la posible correlación temporal en algunas de ellas, se han utilizado los datos publicados por MacLeod y Keller (1991 b) para las secuencias de Agost, Caravaca y Sopelana, y por Groot et al. (1989) para la de Zumaya. Los resultados se resumen en la siguiente figura, en la que se ha considerado el límite K/T como valor cero y se ha expresado la extensión temporal de parte del intervalo estudiado en esta Memoria. En las secciones de Agost y Caravaca, al inicio del Daniense la velocidad de sedimentación fue muy baja, estimándose por MacLeod y Keller (op. cit.) en 0.2 cm/1000 años. Dicha velocidad aumentó tras el depósito de los primeros cm de sedimento. A pesar de que las anomalías geoquímico-mineralógicas que marcan el tránsito K/T pueden considerarse prácticamente isocronas, la correlación temporal entre diversas secciones sólo puede establecerse de forma aproximada, debido a la dificultad de conocer con precisión la distribución de pequeños hiatos sedimentarios consecuencia -en muchos casos- de fluctuaciones del nivel del mar al inicio del Daniense, como han señalado MacLeod y Keller (op. cit.).



III. GEOLOGIA

III.I. CONTEXTO GEOLOGICO GENERAL

III.1.1. CORDILLERA BETICA

En este apartado se incluye, tan sólo, un resumen del contexto geológico general de las secuencias estudiadas. Para ello se han utilizado fundamentalmente los trabajos de Azema et al. (1979) y Vera (1982, 1983) en los que se pueden encontrar descripciones más detalladas, así como las referencias a los distintos trabajos que han contribuido a la diferenciación de las zonas y dominios paleogeográficos de la Cordillera.

La Cordillera Bética, la cual forma parte del cinturón orogénico perimediterráneo Alpino, ha sido dividida desde el punto de vista paleogeográfico y estructural en dos grandes conjuntos: las Zonas Externas y las Zonas Internas (Fig. III.1).

Las Zonas Externas formaron parte del margen continental de la placa ibérica. Sus materiales se depositaron, desde el Trias al Mioceno inferior, sobre el zócalo herciniano en la prolongación meridional del Macizo Ibérico, que tuvo, en el Mesozoico, cierto carácter de margen continental. Estos materiales, poco afectados por el metamorfismo alpino, se encuentran plegados y despegados del zócalo paleozoico que no aflora en la mayor parte de los puntos.

Las Zonas Internas corresponderían, en su mayor parte, a dominios paleogeográficos distintos y alejados de los de las Zonas Externas. Su estructura, bastante compleja, se caracteriza por la existencia de grandes mantos de corrimiento en los que participan el zócalo y la cobertera; en muchos casos intensamente afectados por el metamorfismo alpino.

Las secuencias estudiadas pertenecen al dominio de las Zonas Externas. Los materiales mesozoicos que las componen corresponden al depósito del margen continental ibérico anteriormente mencionado. Aunque en detalle la estructura es compleja, dado que presenta múltiples variaciones laterales y locales, se pueden distinguir dos conjuntos diferentes: uno de autóctono a parautóctono y otro alóctono, los cuales presentan características estratigráficas muy diferentes, especialmente en el Jurásico y Cretácico. Estas diferencias son las que han permitido la subdivisión en estos conjuntos, denominados respectivamente Zona Prebética y Zona Subbética. Entre ambas se diferencian las "Unidades Intermedias", con características híbridas entre las zonas anteriores y las cuales corresponden a dominios de posición paleogeográfica "intermedia".

La Zona Prebética, caracterizada durante el Jurásico y Cretácico por una sedimentación fundamentalmente marina somera, corresponde a la parte más proximal del margen continental ibérico y presenta una cobertera mesozoica poco potente. En ella se pueden diferenciar dos dominios: el Prebético externo, o área más proximal, que se caracteriza por una sucesión estratigráfica poco potente con lagunas estratigráficas que afectan al Jurásico superior y Cretácico inferior, y el Prebético interno, o área más distal del dominio prebético, definida por presentar una serie más potente y completa.

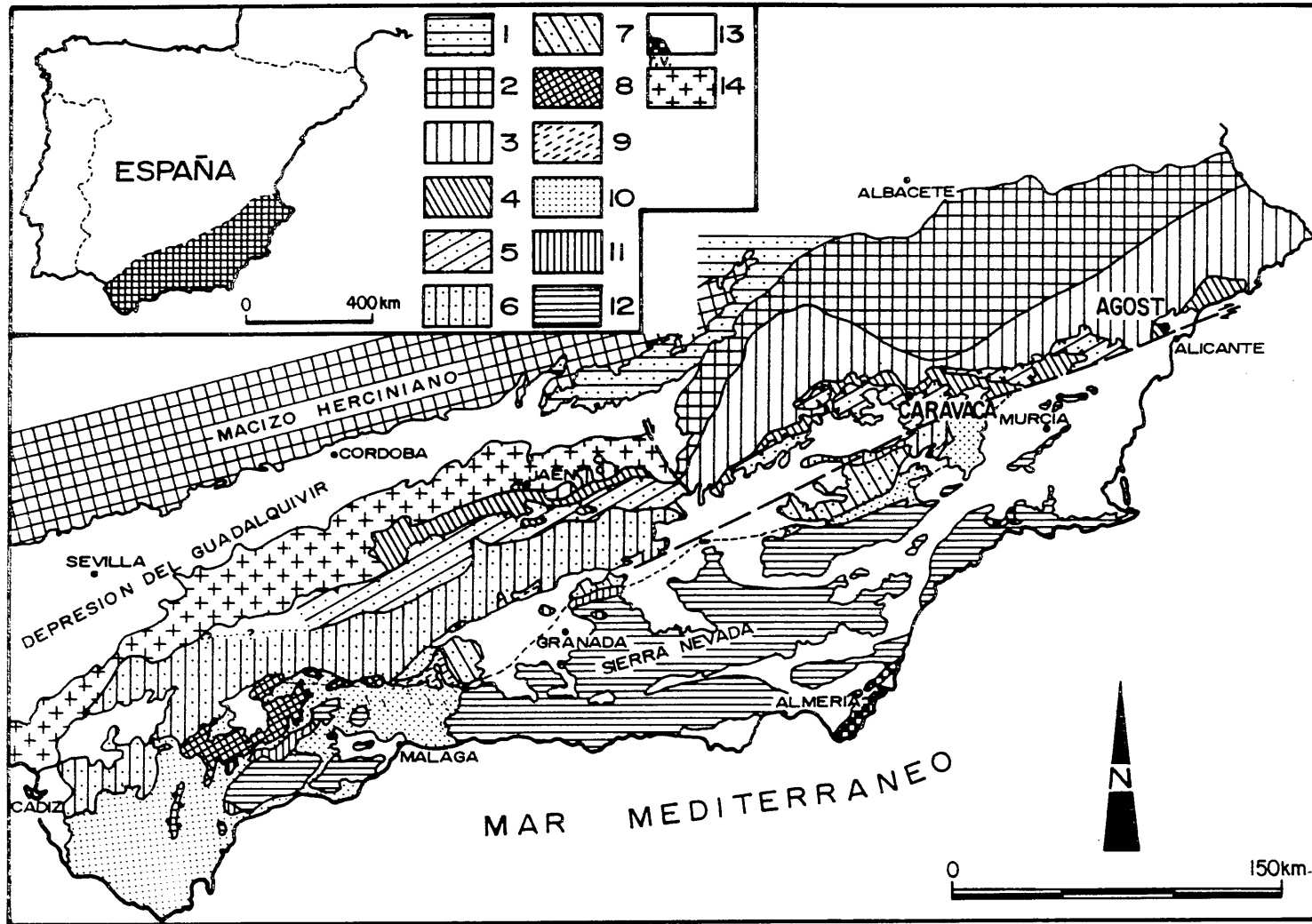


Fig. III.1. Esquema geológico de las Cordilleras Béticas con la subdivisión en dominios paleogeográficos (simplificado de Vera et al., 1982). 1. Cobertera tabular del Macizo Herciniano de la Meseta (Triásico y Jurásico). 2. Prebético externo. 3. Prebético interno. 4. Unidades intermedias. 5. Subbético externo. 6. Subbético medio. 7. Subbético interno. 8. Penibético. 9. Subbético ultrainterno, unidades de afinidad dorsaliense y substratos de los flyschs. 10. Unidades del Campo de Gibraltar. 11. Rondades o Dorsal bética. 12. Zonas Internas. 13. Mioceno superior-Plioceno Cuaternario (r. v. Rocas volcánicas). 14. Unidades alóctonas del Guadalquivir.

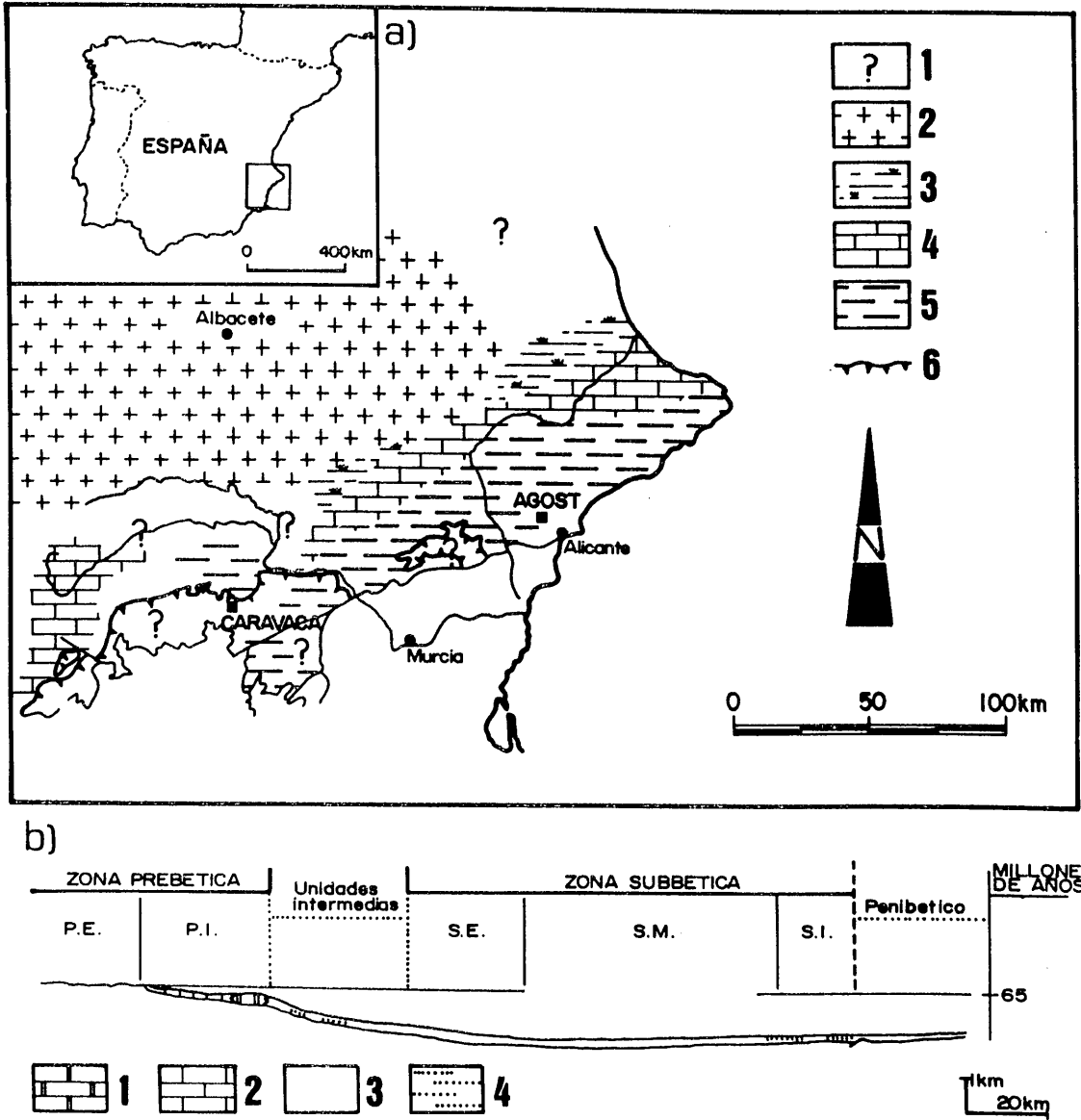


Fig. III.2. a) Mapa de facies para el Maastrichtiense superior (simplificado de Azema, 1977). 1. Ausencia de afloramientos. 2. Dominio emergido sin depósito. 3. Margas verdosas con Carofitas y Ostrácodos. 4. Calizas con Orbitoides y Siderolites. 5. Margas y margocalizas con Globotruncanas. 6. Cabalgamiento subbético.

b) Reconstrucción palinopástica de la cuenca sedimentaria de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas hace 65. m.a. (según Vera et al., 1982). 1. Calizas de plataforma marina somera. 2. Calizas de llanura de mareas y lagoon. 3. Margas y calizas micríticas pelágicas. 4. Turbiditas terrígenas.

Cabalgando sobre la Zona Prebética, y a su vez cabalgados por los materiales subbéticos, se encuentran las Unidades Intermedias. Los afloramientos de estas Unidades comprenden términos desde el Triásico hasta el Mioceno medio. Mientras los materiales

cretácicos se reconocen en todos los afloramientos, los materiales jurásicos, paleógenos y miocénicos afloran localmente dependiendo de los sectores. El Cretácico inferior presenta una sedimentación margosa en la que se intercalan depósitos turbidíticos, relacionándose su sedimentación con depósitos a pie de talud. El Cretácico superior y Paleógeno corresponden a un período de sedimentación más tranquila que el Cretácico inferior. Las facies están constituidas por calizas margosas y margocalizas con fauna marina planctónica (Fig. III.2). El tránsito Cretácico-Paleógeno se ha reconocido completo en el afloramiento de Agost, uno de los perfiles estudiados en esta Memoria.

La parte más meridional de las Zonas Externas es ocupada por la Zona Subbética, área caracterizada por presentar facies pelágicas a partir del Lias medio. El depósito de los materiales se efectuó en un margen continental en el que, desde el Jurásico, se diferenciaron áreas de mayor y menor subsidencia (surcos y umbrales, respectivamente). Este hecho marcó diferencias notables en las series jurásicas, lo que llevó a la diferenciación de distintos dominios: Subbético externo, Subbético medio y Subbético interno.

Con el paso del Jurásico al Cretácico se homogeneizó la cuenca sedimentaria Subbética. Al principio del Cretácico superior tuvo lugar una nueva uniformización de la cuenca que suavizó aún más la topografía submarina con una menor influencia de la subsidencia diferencial. El Cretácico inferior está constituido por una alternancia de calizas margosas y margas con abundante fauna de ammonites y con microfacies de radiolarios y nanofósiles. El Cenomanense presenta facies semejantes al Cretácico inferior, y el resto del Cretácico superior está compuesto, en líneas generales, por margas, margocalizas y calizas con gran abundancia de foraminíferos planctónicos (Fig. III.2).

En amplios sectores el Paleoceno, con facies similares a las del Cretácico superior, se deposita con una laguna estratigráfica de amplitud variable. En la Zona Subbética, el tránsito entre el Cretácico y el Paleoceno se ha reconocido sin laguna estratigráfica sólo en las proximidades de Caravaca (Subbético externo), uno de los afloramientos estudiados en esta Memoria.

III.1.2. CUENCA VASCO-CANTÁBRICA

La Cuenca Vasco-Cantábrica forma parte del dominio Oeste del conjunto pirenaico. Comprende un potente conjunto de materiales sedimentarios en su mayor parte pertenecientes al Cretácico, los cuales alcanzan un importante desarrollo con potencias de hasta 10000 m y ambientes que abarcan desde fluviales a pelágicos.

Está limitada al Este por los Macizos Paleozoicos Vascos, al Oeste por los afloramientos del Macizo Asturiano, al Norte por los afloramientos de la plataforma continental y al Sur por las Cuencas terciarias del Duero y Ebro y la continuación del cabalgamiento frontal Surpirenaico (Rat, 1983, 1988). Temporalmente abarcaría un lapso de tiempo de unos 200 m. a. hasta su cierre definitivo al final del Eoceno (Fig. III.3).

Desde el punto de vista paleogeográfico y tectónico pueden distinguirse realmente dos cuencas sucesivas: una desde el Triásico al Jurásico, y otra desde el Jurásico superior-Cretácico inferior al Eoceno, constituyendo la segunda la verdadera cuenca Vasco-Cantábrica.

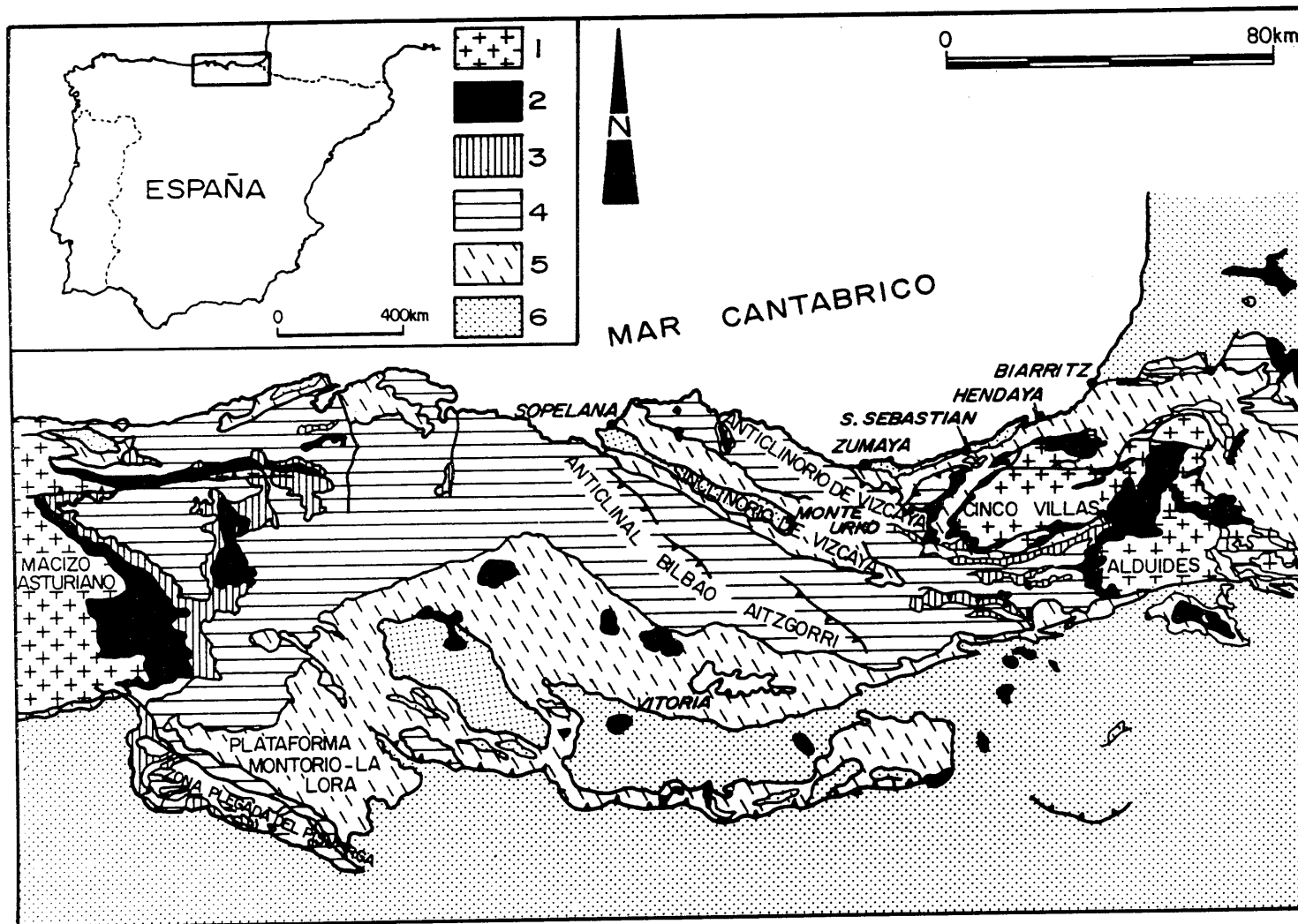


Fig. III.3. Esquema geológico de la Cuenca Vasco-Cantábrica (simplificado de Engeser et al., 1984). 1. Paleozoico. 2. Permo-Trias. 3. Jurásico. 4. Cretácico inferior. 5. Cretácico superior. 6. Terciario.

En el Triásico, con la ruptura post-hercínica de la corteza continental de Europa Occidental, se desarrolló una cuenca intracratónica muy semejante a las demás cuencas europeas, Paris o Aquitania. Posteriormente cambió la organización estructural y se constituyó la verdadera Cuenca Vasco-Cantábrica que se caracterizó por ser un margen pasivo divergente con fracturación, distensión continental y subsidencia de margen. Tuvo además un carácter de cuenca de zona transformante, aunque su geometría no está aún totalmente aclarada (Boillot y Malod, 1988; Rat, 1988). En general, la historia de la cuenca antes del Jurásico superior-Cretácico inferior está peor comprendida y documentada.

A partir del Jurásico superior pueden reconocerse tres fases principales (Rat, 1988):

- Una de rifting continental desde el Jurásico superior al Barremiense en la que la placa ibérica comienza a separarse de la placa europea. Durante este período se acumulan sedimentos de carácter esencialmente continental. En el sector central de la cuenca éstos son de tipo lacustre arcilloso con intercalaciones de lóbulos deltáicos (Complejo Wealdense), los cuales llegan a alcanzar más de 2000 m de espesor. Hacia el Sur las facies cambian lateralmente a fluviodeltáicas (Ramírez del Pozo, 1987) y hacia el Norte las litologías son más carbonatadas. En conjunto, el dispositivo paleogeográfico estaría constituido por una serie de surcos ligados a fosas tectónicas de dirección Noroeste-Sureste.

- Durante el Aptiense-Albiense medio tiene lugar una etapa de estiramiento cortical con basculamiento de bloques. Se produce un cambio importante con respecto al período anterior. Así, una transgresión en el Aptiense ocasionó el avance de las facies marinas hacia el Sur, y la cuenca se constituyó en una extensa plataforma sobre la que se desarrolló el "Complejo Urgoniano", en el que al Oeste predominan las calizas de rudistas bien estratificadas y hacia el Este masas lenticulares interdigitadas con potentes series terrígenas finas.

- Desde el Albiense superior al Eoceno un marcado talud continental separa la plataforma de Iberia de un fondo claramente marino con una subsidencia distal importante como consecuencia de la individualización de la placa ibérica, que se desplazó hacia el Sureste respecto de la europea entre el Aptiense superior y el Cretácico terminal (Le Pichon et al, 1971; Choukroune y Mattauer, 1978; Tucholke y Ludwig, 1982):

En el Albiense superior-Cenomaniense se incrementaron los aportes detríticos, depositándose hacia el Sur facies de plataforma proximal, y en los sectores centrales de la cuenca facies de tipo deltáico arenosas con intercalaciones lutíticas (Complejo Supraurgoniano). Hacia el Norte aparecen los primeros depósitos de tipo flysch (flysch negro, Feuillé, 1983; García Mondéjar et al., 1987)).

Durante el Cenomaniense superior-Coniaciense una transgresión desde el Atlántico aumentó los depósitos carbonatados, depositándose turbiditas bioclásticas en dos surcos de flysch bien configurados: Surco de San Juan de Luz y Surco de Plencia.

En el Campaniense-Maastrichtiense inferior se depositan nuevamente flysch siliciclásticos y un gran surco, el de Orio, se extiende desde Hendaya hasta el sinclinorio de Vizcaya (Mathey, 1988) (Fig. III.4).

Durante el Maastrichtiense medio el Surco de Orio se estrecha considerablemente y

llega a desaparecer en el Maastrichtiense superior al tiempo que se reducen los aportes siliciclásticos. Se pasa a un período de sedimentación más tranquila donde una amplia depresión de unos 1500 m de profundidad (Delacotte, 1982) conecta a través de los taludes con la plataformas adyacentes (Mathey, 1988) (Fig. III.4). La sedimentación del Maastrichtiense terminal es de tipo margoso, desarrollándose también ritmos caliza-marga, y durante el Daniense se depositaron las llamadas "calizas rosadas del Daniense" o "calizas del Danés", conocidas actualmente desde Hendaya hasta la Ria de Bilbao, como resultado de una sedimentación hemipelágica.

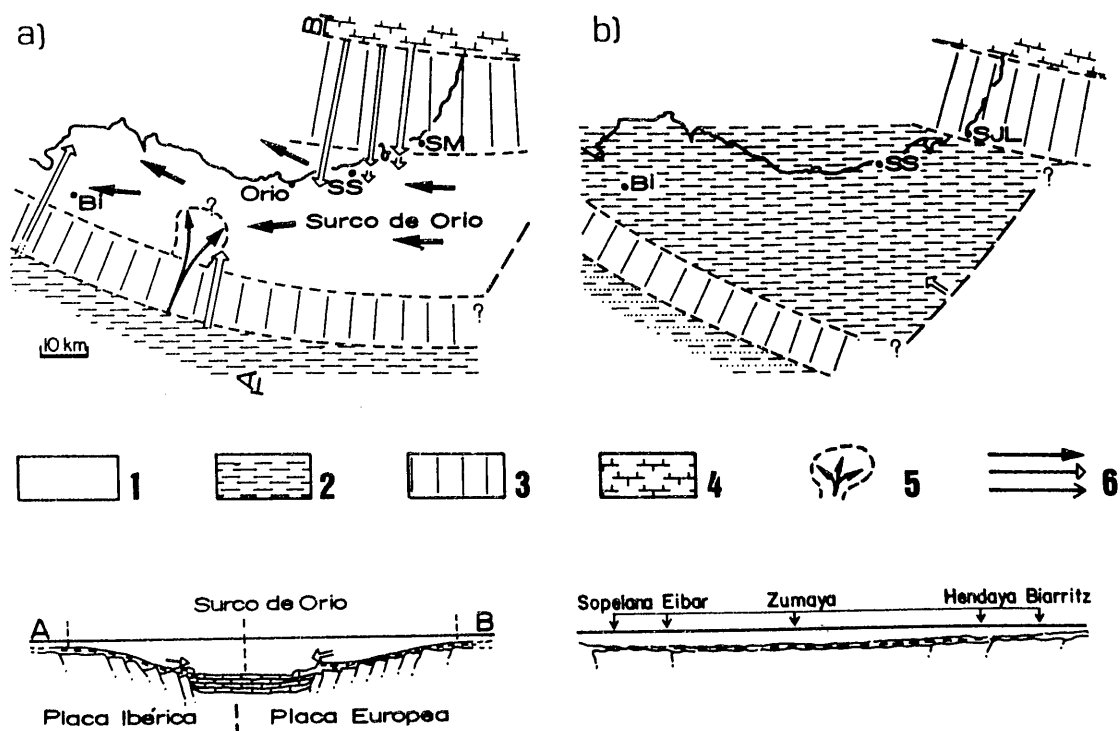


Fig. III.4. Paleogeografía y facies de la Cuenca Vasco-Cantábrica (modificado de Mathey, 1983, 1988). a) Final del Cenomaniense. b) Final del Maastrichtiense. 1. Flyschs. 2. Margas y margocalizas. 3. Facies de talud. 4. Calizas. 5. Abanicos submarinos. 6. Corrientes de turbidez.

En la zona del surco de flysch existe pues una sedimentación continua a través del tránsito Cretácico-Terciario, habiéndose preservado el registro estratigráfico de dicho límite en numerosos afloramientos, algunos de los cuales son los seleccionados para su estudio en esta Memoria: Monte Urko, Sopedana, Zumaya, Hendaya y Biarritz.

Finalmente, el acercamiento de las placas de Iberia y Europa controló la evolución de la cuenca y su cierre al final de Eoceno, con deformación del margen ibérico durante el Paleoceno y Eoceno inferior. Las formaciones distales de sistema sedimentario, los flysch, margas y calizas hemipelágicas fueron intensamente plegadas según el Arco vasco (Feuillé y Rat, 1971), zona a la que pertenecen los afloramientos estudiados.

III.2. LOCALIZACION Y DESCRIPCION DE LAS SECCIONES

III.2.1. CORDILLERA BETICA

AGOST

El afloramiento se encuentra situado en la hoja de Elda (nº 28-34, 871) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000. Aproximadamente a 1 km al Noreste de la localidad de Agost (provincia de Alicante), en el lado izquierdo de la carretera de Agost a Castalla (Fig. III.5).

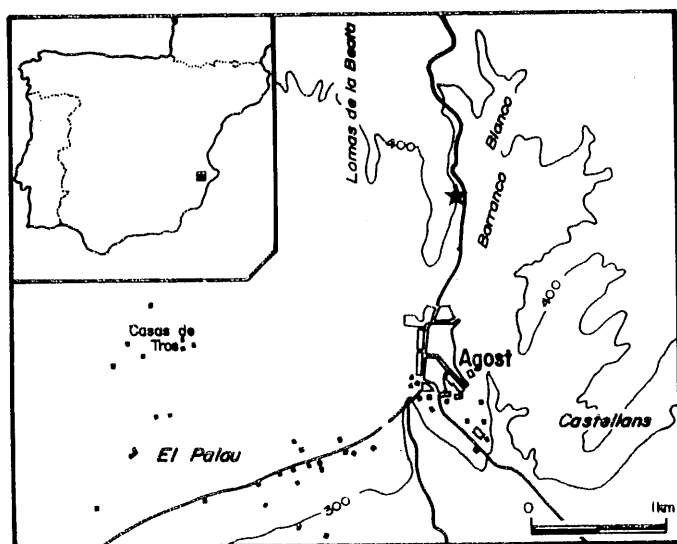


Fig. III.5. Localización geográfica de la sección de Agost.
★ Situación del afloramiento.

Los niveles muestreados más próximos al límite presentan una litología de margas de color gris verdoso claro en el Cretácico. El límite está marcado por una lámina de 2-3 mm de espesor muy rica en arcilla de color marrón-rojizo, aunque si el material está lo suficientemente fresco su color es verde intenso con tan sólo ligeros tonos marrones. En esta lámina se observan, incluso en muestra de mano, abundantes esférulas de colores blancos y marrones cuya composición, como se verá más adelante, corresponde a feldespatos potásicos o a óxidos de Fe. Encima de esta lámina aparece un paquete arcilloso de color verdoso de aproximadamente 8-10 cm de espesor que acaba con un nivel de unos 0.5 cm de espesor de color más oscuro y más rico en arcilla. A partir de éste, se pasa gradualmente a una litología de margas y margocalizas de colores grisáceos. No se han observado slump ni ningún tipo de deformación que afecte a la lámina de sedimento del límite ofreciendo excelentes condiciones para su muestreo.

Antecedentes. La secuencia de Agost fue descrita por Hillebrant (1974), aunque no analizó el tránsito K/T. Existen trabajos regionales en esta área como el de Azema (1977) pero tampoco tratan el tránsito Cretácico-Terciario. Son Smit et al. (1987) quienes mencionan por primera vez las esférulas de la lámina de sedimento que marca el límite, y en 1989 publican

primeros datos geoquímicos de esta sección. Groot et al. (1989) estudian la magnetoestratigrafía y bioestratigrafía de la sección que, en este mismo año, es comentado por Bergren. Canudo et al. (1991) hacen un estudio bioestratigráfico detallado según el cual se ha hecho el muestreo de la sección para esta Tesis. Smit (1990) aporta nuevos datos sobre los isótopos y las esférulas, MacLeod y Keller (1991b) presentan nuevos aspectos sobre la bioestratigrafía y Ortega Huertas et al. (1991) publican los primeros datos sobre contenido en elementos del grupo del Pt. Más recientemente Martínez Ruíz et al. (1992a) han publicado un detallado estudio mineralógico y geoquímico.

CARAVACA

El afloramiento está situado en la hoja de Caravaca (nº 24-36, 910) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000, a aproximadamente 4 km al suroeste de la localidad de Caravaca (provincia de Murcia) en el Barranco del Gredero (Fig. III.6).

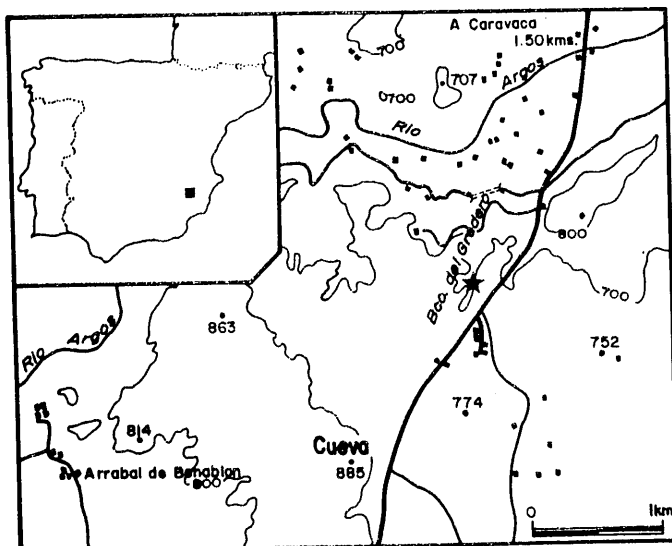


Fig. III.6. Localización geográfica de la sección de Caravaca.
★ Situación del afloramiento.

Los materiales de esta sección, pertenecientes a la Zona Subbética (Subbético externo), forman parte de la Unidad de la Loma de Solana (Fallot et al., 1958; Durand-Delga et al., 1959; Paquet, 1969), y dentro de ésta a la Formación Jorquera (Van Veen, 1969).

El depósito corresponde a facies pelágicas de naturaleza margosa o margocaliza con gran abundancia de organismos planctónicos.

Se han muestreado los niveles más próximos al límite K/T, la litología es margosocaliza en los últimos niveles del Maastrichtiense con colores grisáceos verdosos. El límite, como en Agost, está netamente marcado por una lámina arcillosa de 2-3 mm de espesor de color marrón rojizo intenso; pueden observarse algunas estructuras de slumping que hacen variar lateralmente el espesor. Encima, el Daniense comienza con un tramo arcilloso de unos 4-5 cm de espesor de color gris verdoso oscuro que gradualmente pasa a una litología similar a la del Cretácico superior.

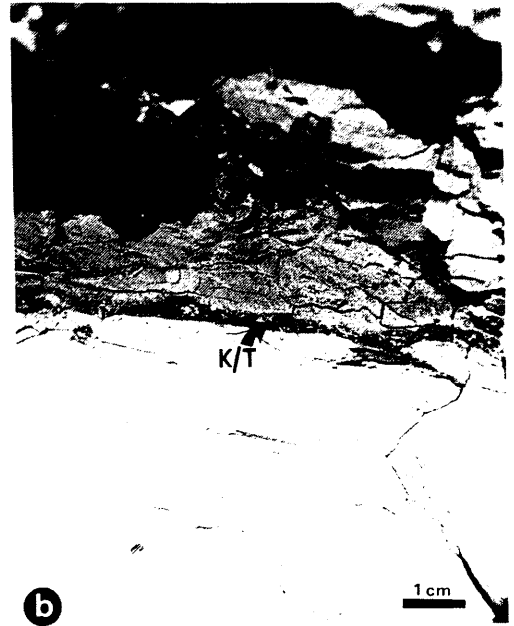
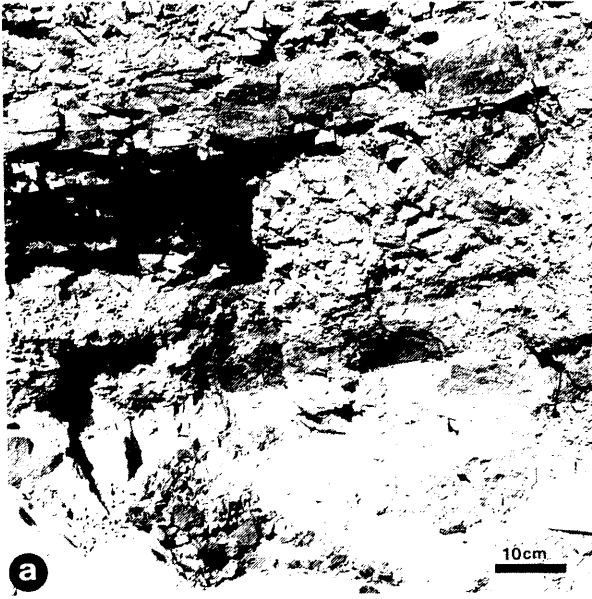
Antecedentes. El afloramiento del Barranco del Gredero es uno de los más clásicamente conocidos. Ya en 1959, Durand-Delga y Magné citan una serie del Daniense que parecía estar completa en los alrededores de Caravaca. Posteriormente Hillebrand (1974) y Abathi (1975) estudiaron los foraminíferos, encontrando las zonas de *A. Mayoensis* y *G. Eugubina*. Romein (1977, 1979) estudió el nannoplancton y Smit (1977) sugirió una asociación de foraminíferos planctónicos entre las zonas de *A. Mayoensis* y *G. Eugubina*.

Pero es a partir de 1980, con la publicación de los primeros datos geoquímicos, especialmente de Ir, por Smit y Hertogen (1980) y el planteamiento de las hipótesis de tipo extraterrestre cuando se incrementa el interés por el estudio de esta sección.

En 1981, Smit y Klaver describieron las esférulas de feldespató potásico que encuentran en la lámina de sedimento que marca el límite, considerándolas de origen extraterrestre. En 1982 Smit y ten Kate publicaron nuevos datos geoquímicos y Perch-Nielsen et al. los primeros datos isotópicos de C y O. En 1983, Montanari et al. estudiaron las esférulas de la lámina de sedimento que marca el límite y propusieron un origen diferente para el feldespató potásico. Otros trabajos de este mismo año son el de De Paolo et al., quienes realizaron un estudio isotópico incluyendo Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ca, O e H, y el de Rampino y Reynolds que recoge los primeros datos sobre minerales de la arcilla.

Kyte et al. (1985) publicaron un análisis geoquímico detallado de los elementos siderófilos con los primeros datos de otros elementos del grupo del Pt además del Ir. También en 1985, Officer y Drake publicaron datos del contenido en elementos del grupo del Pt. En 1986 y 1987 aparecieron, respectivamente, los trabajos de Hansen et al. e Izett sobre la problemática del origen de las esférulas de feldespató potásico de la lámina de sedimento del límite. Nuevos datos sobre el contenido en Ir se deben, con posterioridad, a Jéhanno et al (1987) y a Rocchia et al (1987).

Más recientemente Vanucci et al. (1990), Smit (1990), Canudo et al. (1991), MacLeod y Keller (1991b) o Martínez Rufz et al. (1992b) aportan nuevos datos paleontológicos, mineralógicos y geoquímicos para el mejor conocimiento de esta sección.



Lám. III.1. El tránsito K/T en Agost: a) aspecto general, b) detalle. c) Panorámica del límite K/T en Zumaya. d) El tránsito K/T en Sopelana.

III.2.2. CUENCA VASCO-CANTABRICA

MONTE URKO

El afloramiento está en la hoja de Eibar (nº 23-4:23-5, 39, 63) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000, al Noroeste de Eibar (provincia de Vizcaya), cerca del Santuario de Nuestra Señora de Arrate (Fig. III.7), en el extremo Suroeste del sinclinatorio de Vizcaya.

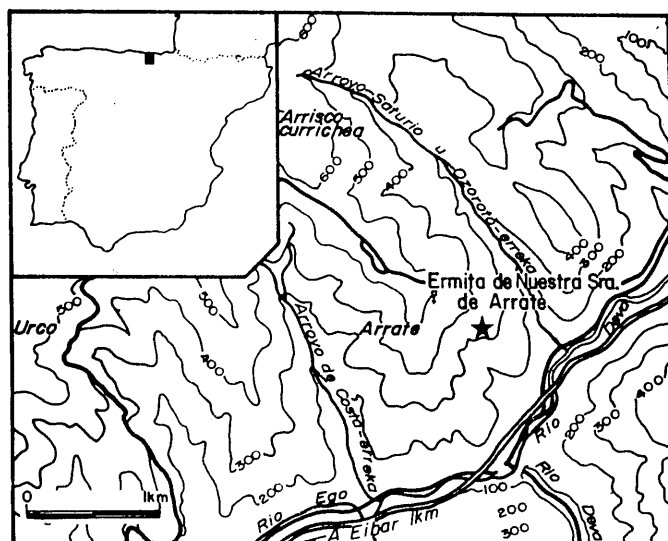


Fig. III.7. Localización geográfica de la sección de Monte Urko.
★ Situación del afloramiento.

Desde el punto de vista paleogeográfico, el depósito correspondería a la depresión que sucedió a lo que fue el gran surco de Orio (Fig. 5).

Se han estudiado los niveles más próximos al límite K/T, cuya litología es de margas y margocalizas rojas-violáceas durante el Cretácico que, hacia el techo (a unos 65 cm bajo el límite), cambian a colores más grises, y de margas grises más oscuras para la parte basal del Daniense. El límite está marcado, como en otras secuencias, por un nivel muy rico en arcilla de escasos milímetros de espesor en tonos marrones.

Antecedentes. Las características generales del tránsito K/T en Monte Urko las señaló Rat (1959) en un corte general del Cretácico superior-Terciario al Norte de Eibar. Posteriormente Mathey (1982) estableció sobre esta sección la Formación del Monte Urko, y Mathey (1987) reseñó la columna estratigráfica general desde la terminación del flysch arenoso hasta el límite K/T. Lamolda (1988) puso de manifiesto una disminución de los foraminíferos planctónicos antes del límite, y Goróstidi y Lamolda (1989, 1991) presentaron un estudio más detallado de la nannoflora indicando que se trata de una sección continua del tránsito K/T. Martínez Ruíz et al. (1991, 1992 b) publican los primeros datos geoquímicos de esta sección.

SOPELANA

El afloramiento está situado en la hoja de Algorta (Guecho) (nº 21-4, 37) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000, en la playa de Larrabasterra de la localidad de Sopelana (provincia de Vizcaya) (Fig. III.8). Se sitúa también en el sinclinorio de Vizcaya, y desde el punto de vista paleogeográfico el depósito corresponde a la gran depresión que sucedió a lo que fue el gran surco de Orio.

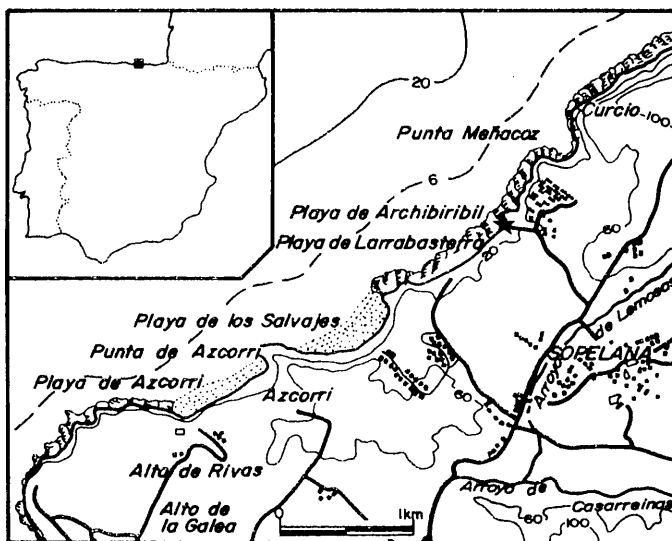


Fig. III.8. Localización geográfica de la sección de Sopelana.
★ Situación del afloramiento.

Se muestrearon los niveles más próximos al límite, los cuales están compuestos en el Maastrichtiense terminal por una alternancia de calizas y margocalizas de colores grisáceos, y en el comienzo del Paleoceno por unos 30 cm de margas arcillosas de color marrón grisáceo. De éstos, los primeros milímetros que marcan el límite son de color marrón rojizo. A partir de estos 30 se pasa de nuevo a una alternancia de calizas y margocalizas. En relación con la lámina de sedimento que marca el límite hay que destacar la presencia frecuente de rellenos calcíticos secundarios a favor de cizallamientos.

Antecedentes. La existencia de una sección del tránsito K/T en Sopelana ya había sido referida por De Jorge (1936), Rat (1959), Kopp (1959) y Bijvank (1967). Sin embargo, las descripciones más detalladas y los estudios bioestratigráficos más precisos se deben a Lamolda et al. (1983) y Orue-Etxebarria (1984). Ward (1988) aporta datos sobre microfósiles, y, más recientemente, Mary et al. (1991) hacen un estudio bioestratigráfico y magnetoestratigráfico detallado. En relación con la geoquímica, Rocchia et al. (1988) publicaron los primeros datos sobre el contenido en Ir, y Martínez Ruíz et al. (1992 b) aportan los primeros datos sobre anomalías en otros elementos químicos así como datos isotópicos de C, O y Sr.

ZUMAYA

El afloramiento se sitúa en la hoja de Eibar (nº 23-4:23-5, 39,63) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000; a 1 km al Noroeste de Zumaya (provincia de Guipúzcoa) en los acantilados de la zona conocida como Punta de San Telmo (fig. III.9). Se localiza en la parte Norte del sinclinal de Zumaya. Los materiales de este sinclinal tienen valores paleomagnéticos de la placa europea (Vanderberg, 1980), mientras los del sinclinal de Vizcaya corresponden a la placa ibérica, por lo que el de Zumaya pertenecería a la extensión Suroeste de la placa europea (Wiedmann, 1988). Como en las anteriores secciones, el depósito correspondería a la gran depresión que durante el Maastrichtiense superior-Daniense separaba las placas de Iberia y Europa.

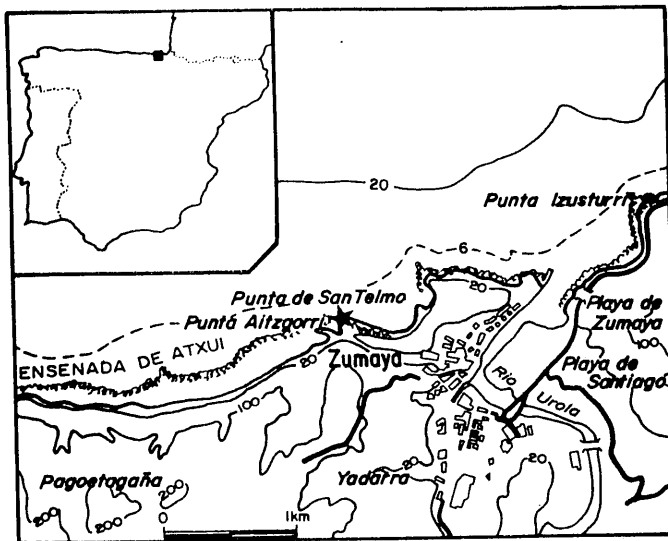


Fig. III.9. Localización geográfica de la sección de Zumaya.
★ Situación del afloramiento.

Se muestrearon los niveles más próximos al límite K/T. El techo del Maastrichtiense se compone de margas de color púrpura con algunas intercalaciones arenosas (Wiedmann, 1988) y el Paleoceno basal está compuesto también de margas aunque de colores más grisáceos. Marcando el límite aparece una lámina de color rojizo pero su estado de conservación no es demasiado bueno debido a problemas tectónicos, que motivan, como en el caso de Sopelana, abundantes rellenos calcícticos a favor de cizallamientos. Además el afloramiento suele estar cubierto por el mar (siendo únicamente accesible durante la marea baja), lo que favorece la cementación y precipitación de minerales secundarios en dicha lámina empeorando su estado de conservación.

Antecedentes. Es uno de los afloramientos del tránsito Cretácico-Terciario quizás más estudiado desde el punto de vista bioestratigráfico. Fue descrito inicialmente por Gómez de Llarena (1954, 1956). La estratigrafía general de la zona ha sido descrita por Wiedmann (1964), Lamolda et al. (1981), Lamolda (1983) o Wiedmann (1988). Herm (1963) y Hillebrandt (1965) estudiaron los foraminíferos planctónicos del Cretácico y Terciario basal respectivamente, que también fueron estudiados por Lamolda et al. (1981) y Lamolda (1988). Los estudios de nannoplancton se deben a Kapellos (1974), Fisher (1977) y a Lamolda y Goróstidi (1992).

Otros trabajos bioestratigráficos tratan aspectos en relación con macrofósiles, como los de Wiedman (1969, 1981), Ward y Wiedmann (1983) o Ward (1988). Crimes (1973) realizó un estudio icnológico y sedimentológico, y Mount y Ward (1986) abordan el estudio de las alternancias calizo-margosas en la secuencia mediante isótopos de C y O.

Si bien los trabajos de tipo bioestratigráfico han sido numerosos, los concernientes a la geoquímica han sido más escasos. Smit y ten Kate (1982) presentan los primeros datos geoquímicos. Posteriormente Aquilina (1986) trata el problema de la anomalía de Ir, la geoquímica de carbonatos y los isótopos de C y O. En relación con los estudios isotópicos hay que citar también los trabajos de Mount et al. (1986) y Margolis et al. (1987). Nuevos datos de la anomalía de Ir fueron publicados por Rocchia et al. (1987), Dohene y Margolis (1990) aportan nuevos datos mineralógicos y geoquímicos y más recientemente Martínez Rufz et al. (1992b) publican también nuevos datos geoquímicos.

HENDAYA

El afloramiento está situado al Noreste de Hendaya (SW Francia) en la Bahía de Loya, en la hoja de San Juan de Luz (nº 1245 Oeste) del Mapa Topográfico de Francia a escala 1:25000 o en la hoja de Irún (nº 25-4, 41) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000 (Fig. III.10). El contexto geológico corresponde a un sinclinal de edad Campaniense-Daniense. Los materiales estudiados de edad Maastrichtiense terminal-Daniense basal representan el depósito margoso-calizo que sucedió, como en otras secuencias, a la sedimentación flyschoide.

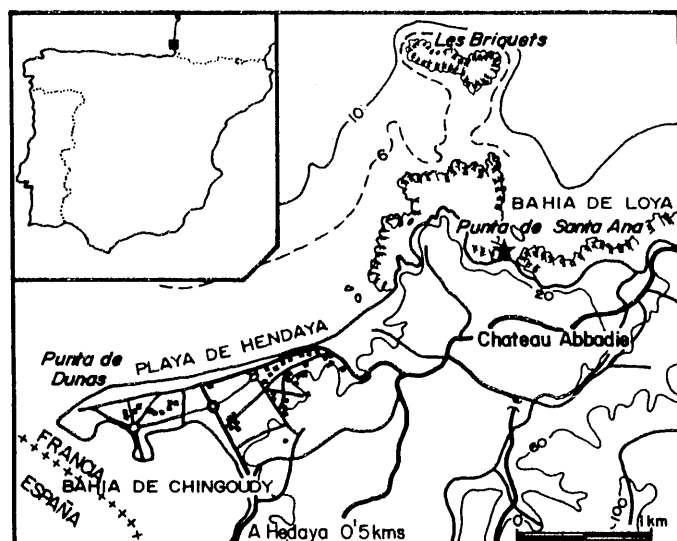


Fig. III.10. Localización geográfica de la sección de Hendaya.
★ Situación del afloramiento.

Desde el punto de vista litológico, la sección estudiada se compone de calizas margosas de colores verdosos en los últimos términos maastrichtienses que a techo presentan una concentración abundante de pirita. Marcando el límite K/T aparece un nivel más rico en arcilla y de color rojo más intenso; gradualmente aumenta el contenido en carbonato y se

pasa a margas y calizas margosas de colores más rosados.

Antecedentes. El número de trabajos sobre esta sección es bastante reducido. El contexto geológico general de la zona fue descrito por De Lapparent (1917) y por Mathey (1983), pero los trabajos sobre el tránsito K/T se reducen a los de Hadji (1986) que hace un estudio detallado de la bioestratigrafía, geoquímica de carbonatos e isótopos, aportando además los primeros datos sobre el contenido en Ir. Posteriormente Ward (1988) realiza un estudio de Ammonites e Inocerámidos, y Martínez Ruíz et al. (1992 b) aportan nuevos datos geoquímicos.

BIARRITZ

El afloramiento se encuentra situado en la hoja de Irún (nº 25-4, 41) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000 en la playa de Bidart, algunos km al Sur de Biarritz (Francia) (Fig. III.11). Desde el punto de vista tectónico se sitúa en un sinclinal en una zona muy tectonizada en conjunto. Paleogeográficamente el depósito es análogo al de la secuencia de Hendaya. En esta zona la sedimentación margosa (margas de Bidart) reemplaza antes a la flyschoides (Campaniense inferior) que en la zona del sinclinal de Vizcaya (Maastrichtiense superior).

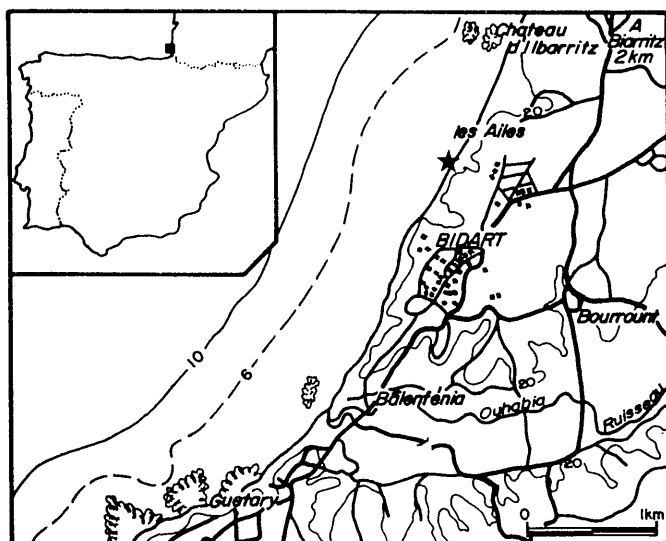


Fig. III.11. Localización geográfica de la sección de Biarritz.
★ Situación del afloramiento.

Los materiales del Maastrichtiense terminal son calizas margosas de color gris-verdoso que a techo se hacen algo más margosas y de tonos marrones. El límite viene marcado por un nivel arcilloso de color verde oscuro de unos 2 cm de espesor. Gradualmente aumenta el contenido en carbonatos hasta una litología análoga a la del Maastrichtiense superior pero con colores marrones rojizos.

Antecedentes. Los estudios sobre la bioestratigrafía de la sección se deben a Martini (1961), Lezaud (1967) y Perch-Nielsen (1979) que ponen de manifiesto la presencia de las especies del Maastrichtiense terminal y de los primeros niveles del Daniense. En 1982 Delacotte, en

su Tesis Doctoral, realiza un estudio detallado de la capa, tanto desde el punto de vista bioestratigráfico como magnetoestratigráfico y geoquímico, abordando la geoquímica de carbonatos, el estudio de los isótopos de C y O y el contenido en Ir. Perch-Nielsen et al. (1982) publican un estudio sobre el nannoplancton de ésta y otras secuencias acompañado de estudios isotópicos de C y O. Otros datos geoquímicos se deben a Smit y ten Kate (1982) que presentan un estudio geoquímico de Biarritz y otras secciones del tránsito K/T. Más recientemente Nelson et al. (1991) aportan datos sobre isótopos de Sr, y Martínez Ruíz et al (1992 b) incluyen nuevos datos de contenidos en elementos traza y sobre isótopos de C, O y Sr.

IV. RESULTADOS

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos estructurados según el esquema siguiente:

I. Análisis mineralógico y geoquímico del tránsito K/T, objetivo fundamental de esta Memoria:

- En primer lugar se presentan, para cada una de las secuencias, los datos mineralógicos incluyendo los resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X y por Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, tanto de la mineralogía global como de la fracción $< 2 \mu\text{m}$.

- Dado el interés del estudio de las esférulas de la lámina de sedimento que marca el límite, los resultados obtenidos de su caracterización mediante Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Microsonda Electrónica y Espectrometría de Plasma con ablador láser se presentan separadamente en un segundo apartado. La abundancia y estado de conservación de las mismas es muy variable en las distintas secciones, habiendo sido prácticamente imposible su separación en algunos casos. Por este motivo no se tratarán de forma separada para cada una de las secciones sino globalmente.

- A continuación se presentan los resultados del estudio geoquímico para las diferentes secciones según los siguientes apartados:

- . **Elementos mayoritarios:** los resultados corresponden al análisis de la muestra total.
- . **Elementos minoritarios:** como en el caso anterior, los resultados se han obtenido a partir del análisis de la muestra total. Debido a su interés se han considerado en diferentes subapartados el contenido en Tierras Raras (REE) y el de los elementos del grupo del Platino (PGE).
- . **Geoquímica de carbonatos:** se presenta el estudio del contenido en elementos traza de la fase carbonatada en las distintas secciones estudiadas.
- . **Estudio cuantitativo de la materia orgánica.**
- . **Isótopos:** $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$.

II. Análisis mineralógico y geoquímico de otros intervalos temporales, con objeto de comparar sus posibles anomalías con las del tránsito K/T. En concreto:

- **Tránsito Paleoceno-Eoceno y Eoceno-Oligoceno.** Su interés radica en el propio estudio de la discontinuidad, hasta ahora sin caracterizar mineralógica y geoquímicamente.

- **Sedimentos de superficies de hardground, niveles de condensación, y otros tipos de sedimentos** como oolitos ferruginosos, pertenecientes todos ellos al dominio de las Cordilleras Béticas.

ABREVIATURAS

Las abreviaturas minerales usadas en esta Memoria corresponden a las empleadas por Kretz (1983), aceptadas internacionalmente:

Br : barita	Cal : calcita	Cls : celestina
Chl : clorita	Dol : dolomita	Glt : glauconita
Gt : goethita	Gp : yeso	Hem : hematites
Ill : illita	Ilm : ilmenita	Kln : caolinita
Kfs : feldespato potásico	Mag : magnetita	Mc : microclina
Mont : montmorillonita	Mnz : monacita	Ms : moscovita
Or : ortosa	Pl : plagioclasa	Py : piritita
Qtz : cuarzo	Rt : rutilo	S : esmectitas
Zrn : circón		

Además se han utilizado las iniciales CM, Pal y R1 para referirse a minerales de la arcilla, paligorskita y a interestratificados illita-esmectita, respectivamente.

NOMENCLATURA DE ALGUNOS FILOSILICATOS

Mica detrítica dioctaédrica - Fengita. Se empleará esta denominación para aquéllas cuya composición corresponda básicamente a una mica blanca dioctaédrica en la que se aprecia una componente fengítica, estimada en valores próximos a $Si = 3.30$ átomos por fórmula unidad.

Illita. Este término ha sido motivo de definición desde 1937, cuando Grim et al. lo propusieron para referirse a minerales micáceos constituyentes de sedimentos arcillosos. En esta Memoria se emplea de acuerdo con las recomendaciones del Comité de Nomenclatura de la AIPEA (Bailey et al., 1984), para quienes la illita debe referirse a "minerales micáceos no expansivos, dioctaédricos y cuya composición se desvía de la correspondiente a una moscovita en los siguientes hechos":

- vacancias interlaminares o moléculas de agua (0.3 - 0.4) que son compensadas por Si tetraédrico más allá del requerido por la componente fengítica. El máximo de carga interlaminar es aproximadamente + 0.8, de acuerdo con Hower y Mowatt (1986); el mínimo permisible es incierto aunque probablemente puede ser + 0.06.

- presentar una cierta componente fengítica en la que la sustitución de Al^{VI} por cationes R^{2+} está compensada por mayor cantidad de Si, de forma que la razón Si:Al se aleja de la teórica 3:1 de una moscovita. Ello proporciona una carga negativa a la capa octaédrica de 0.2 - 0.3.

Glauconita. El Comité de Nomenclatura de la AIPEA (Bailey et al. 1979) definió este mineral como una mica dioctaédrica rica en Fe con Al^{IV} (o Fe^{3+}) generalmente mayor de 0.2 átomos y R^{3+} superior a 1.2 átomos. La glauconita es una fase simple no interestratificada. Mezclas que contienen mica rica en Fe como componente mayoritario deben denominarse "glauconíticas". Una fórmula generalizada que propone este Comité es la siguiente:

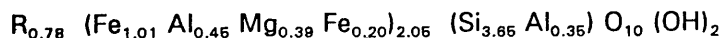


El Al^{IV} varía entre 0.17 y 0.43 y los R³⁺ octaédricos = 1.34 - 0.15 átomos.



El mismo Comité (Bailey et al., 1984) modificó parcialmente la anterior definición, incorporando la sugerencia de Köster (1982) según la cual una carga octaédrica de +5.3 por fórmula unidad sirve como límite adicional entre glauconita y celadonita. El Comité estima también que el valor de la carga interlaminaar no debe exceder +1.0. Un valor máximo de +0.9 está en consonancia con los estudios de Cimbáliková (1971), Buckley et al. (1978) y Köster (1982). El límite inferior es incierto aunque probablemente sea próximo a +0.8.

En esta Memoria se empleará la denominación "mica glauconítica" o "mica con tendencia glauconítica" para aquéllas que respondan a este esquema total o parcialmente, y cuya composición no se ajusta a la de una illita o de una mica dioctaédrica tipo fengita. El rango composicional considerado oscila entre el indicado en la ecuación (1) y el recogido por Chamley (1989):



En nuestros cálculos, una vez comprobado que se trata de micas dioctaédricas, se ha considerado todo el hierro como férrico dado que la técnica microanalítica utilizada no permite diferenciar entre ferroso y férrico.

Esmectitas. Para las esmectitas se ha considerado un contenido en K inferior a 0.50. Una consideración que cabe realizar, es la distinción entre beidellita y nontronita, basada en el contenido en Fe³⁺, inferior a 0.5 o superior a 1 átomo respectivamente, de acuerdo con Caillère et al. (1982). Se emplearán los términos "nontronítico" o "beidellítico" para referirse a la tendencia hacia una composición tipo nontronita o beidellita, respectivamente.

IV.1. TRANSITO CRETACICO/TERCIARIO (K/T)

IV.1.1. MINERALOGIA

CORDILLERA BETICA

AGOST

En la Fig. IV.1 se representan, junto a la columna estratigráfica y situación de las muestras, los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X de la mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla. Los porcentajes obtenidos para cada mineral se hallan en la Tabla IV.1 en la que se han recogido todas las muestras estudiadas. Sin embargo, en la Fig. IV.1 no se han representado las últimas muestras del techo del intervalo estudiado (desde A-12 a A-16) con objeto de mantener la misma escala en toda la columna.

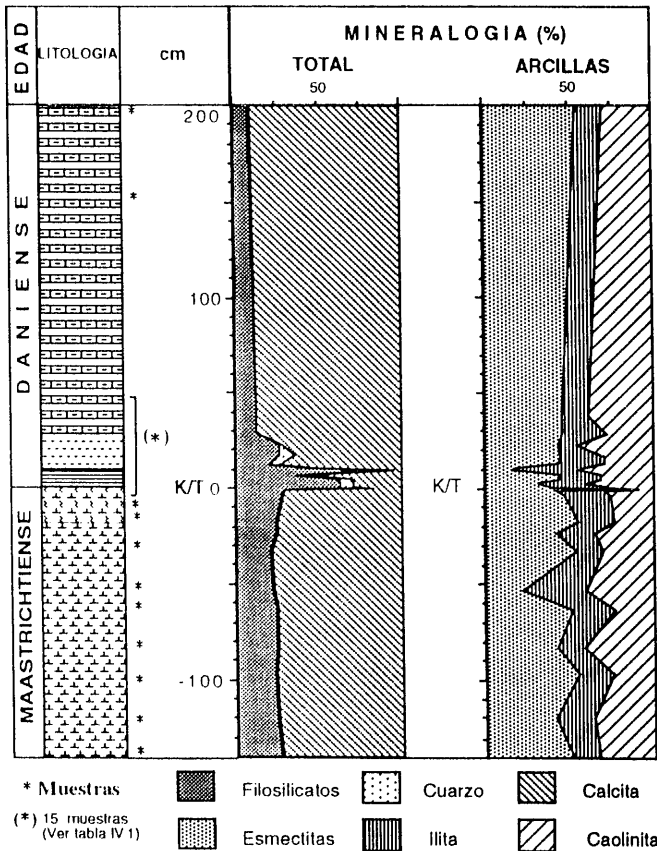


Fig. IV.1. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Agost. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Tabla IV.1. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Cal	S	Ill	Kln
A-16	1150	14	<5	85	68	12	20
A-15	1080	35	<5	62	65	20	15
A-14	810	25	<5	73	54	24	22
A-13	480	22	<5	75	50	20	30
A-12	320	17	<5	82	55	19	26
A-11b	200	8	<5	90	55	16	29
A-11a	150	10	<5	88	50	18	32
A-11	38	12	<5	87	45	16	39
A-10b	29	12	<5	87	45	27	28
A-10	23	26	<5	73	43	12	45
A-9c	17	26	9	65	44	26	30
A-9b	13	21	5	74	43	27	30
A-9	11	43	5	52	17	41	42
A-9a	10	87	8	5	16	40	44
A-8b	7	35	8	57	44	24	32
A-8a	5	62	8	30	43	25	32
A-8	3.5	61	8	31	31	29	40
A-7a	2.5	62	8	30	33	27	40
A-7	1.5	62	9	29	35	34	31
A-6	0.5	63	15	22	40	33	27
A-K/T	0	80	<5	18	83	8	9
A-5	-1	28	<5	70	42	28	30
A-5b	-4	26	<5	72	47	27	26
A-5a	-17	21	<5	75	54	22	24
A-4	-23	22	<5	75	42	23	35
A-4a	-33	20	<5	78	53	16	31
A-3	-53	20	<5	77	22	37	41
A-3a	-63	22	<5	74	51	25	24
A-2	-83	22	<5	74	42	16	42
A-2a	-97	22	<5	74	55	20	25
A-1	-120	25	<5	71	41	23	36
A-1a	-140	27	<5	71	51	16	33

Maastrichtiense terminal: Como puede observarse en la Fig. IV.1 y en la Tabla IV.1, el componente mayoritario es la calcita y, en menor proporción, filosilicatos y trazas de cuarzo. Con difracción de rayos X no se detectan otros minerales. Mediante TEM y SEM se han detectado trazas de feldespato, de rutilo y de óxidos de Fe.

Los minerales de la arcilla existentes son esmectitas, illita y caolinita. Estos no experimentan variaciones cuantitativas considerables excepto en la muestra A-3 en la que aumenta el contenido en illita y caolinita. Los resultados microanalíticos obtenidos de su estudio se recogen en las Tablas IV.2 y IV.3. Las micas corresponden a fengitas y a micas dioctaédricas con tendencia glauconítica (Tabla IV.2). Las esmectitas analizadas son

beidellitas con un contenido en hierro en el límite superior admitido para esta especie (Tabla IV.3).

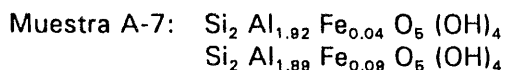
La Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución ha puesto de manifiesto que las esmectitas aparecen en paquetes anastomosados con desarrollo de paquetes de illita de 270 a 300 Å. Se observa también un cierto grado de deformación debido a fenómenos de compactación que provocan deslizamientos intercapa. Estos datos concuerdan con el porcentaje de capas de illita (no superior al 30%), obtenido por el método de Reynolds y Hower (1977).

Daniense basal: En las muestras adyacentes al límite los minerales mayoritarios son los filosilicatos, seguidos de calcita y cuarzo. Hacia el techo aumenta el contenido en calcita hasta proporciones análogas a las del Cretácico, disminuyendo considerablemente el contenido de cuarzo. En los niveles adyacentes al límite (muestras A-6 a A-9b) se observan, mediante TEM y SEM, abundantes óxidos de Fe y trazas de otros minerales como rutilo, zircón, óxidos de Cr, óxidos de Zn, barita y celestina.

Los minerales de la arcilla que aparecen son esencialmente emectitas, illita y caolinita. Mediante TEM se han detectado además trazas de clorita y paligorskita. Como hecho significativo hay que destacar un ligero incremento en caolinita en los niveles próximos al límite (muestras A-7 a A-10). Los datos microanalíticos obtenidos (Tabla IV.3) ponen de manifiesto que las esmectitas corresponden a la serie nontronita-beidellita, siendo el término nontronita el más frecuente aunque existen también partículas cuya composición es de beidellita. Otras, las más abundantes, son términos intermedios con cierto carácter nontronítico dominante. En los niveles más próximos al límite las esmectitas contienen trazas de elementos químicos no citados en las fórmulas de la Tabla IV.3 dada su baja concentración: Ti, Mn y, en menor proporción, Ni, Cu, Zn y Cr.

Mediante Microscopía Electrónica de Alta Resolución se ha observado que las esmectitas aparecen también en paquetes anastomosados pero con menor cantidad de capas de illita en las muestras más próximas al límite.

Los microanálisis efectuados sobre partículas de caolinita proporcionan los datos siguientes:



Las cloritas corresponden a chamosita como demuestran sus datos microanalíticos:

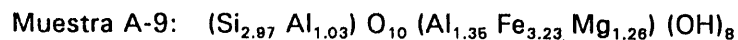
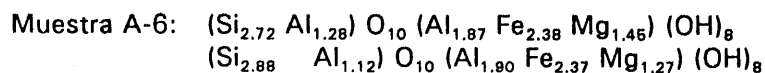


Lámina de sedimento del tránsito: Está compuesta en un 80% por filosilicatos y una baja proporción de calcita, la cual corresponde a restos de foraminíferos del Maastrichtiense y calcita reprecipitada. Otros minerales que aparecen de forma relativamente abundante son los óxidos de Fe, fundamentalmente goethita y hematites, y feldespatos potásicos, minerales a los que responde la composición de las esférulas que aparecen en esta lámina y cuya descripción se hará en el siguiente apartado.

Mediante SEM y TEM se detectan otros minerales traza menos abundantes: rutilo, cuarzo, zircón, ilmenita, barita (Lám. IV.1, c), celestina y yeso.

En relación con su mineralogía de arcillas, el hecho más significativo es la abundante presencia de esmectita (Lám. IV.2, a; Lám. IV.4, a, b) como casi único componente arcilloso. La illita y caolinita aparecen en bajas proporciones y, como en los niveles terciarios adyacentes, también se han detectado trazas de clorita y de paligorskita. Los resultados microanalíticos se resumen en las Tablas IV. 2 y IV.3. Las partículas de micas analizadas presentan una cierta componente glauconítica (Tabla IV.2). Las esmectitas, correspondientes a la serie nontronita-beidellita, contienen cantidades significativas de Ti y de Mn además de otros elementos no citados en la Tabla IV.3 dado que aparecen en mínimas proporciones: V, Ni, Cr, Zn, Co y Cu. Su composición química es variada, desde partículas que corresponden claramente a beidellitas a otras que son clasificadas como beidellitas nontroníticas o como nontronitas beidellíticas.

Tabla IV.2. Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	ΣOct	K	
A-K/T								
a	3.23	0.77	1.21	0.28	0.53	2.02	0.98	Mica glauconítica
b	3.65	0.35	0.45	0.22	1.26	1.93	0.79	Mica glauconítica
A-5	3.28	0.72	1.75	0.03	0.20	1.98	0.96	Fengita
A-4								
a	3.21	0.79	1.35	0.10	0.76	2.21	0.99	Mica glauconítica
b	3.26	0.74	1.47	0.05	0.63	2.15	0.97	Mica glauconítica

Tabla IV.3. Microanálisis mediante TEM: Esmeclitas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.	
A-11												
a	3.64	0.36	0.88	0.03	1.05	0.05	--	2.01	0.29	0.06	0.35	Nontronita
b	3.66	0.34	0.74	0.08	1.21	0.01	--	2.04	0.31	--	0.31	Nontronita
c	3.62	0.38	1.50	--	0.44	0.03	--	1.97	0.38	0.06	0.44	Beidellita
d	3.64	0.36	0.96	0.26	0.90	0.01	--	2.13	0.25	--	0.25	Nontronita b.
A-9												
a	3.62	0.38	0.97	0.18	0.93	--	--	2.08	0.27	0.03	0.30	Nontronita b.
b	3.61	0.39	0.70	0.22	1.17	--	--	2.09	0.33	--	0.33	Nontronita
A-7												
a	3.57	0.43	0.82	0.24	1.01	--	--	2.07	0.33	0.06	0.39	Nontronita
b	3.49	0.51	0.93	0.15	1.02	--	--	2.10	0.30	0.03	0.33	Nontronita
c	3.67	0.33	0.97	0.23	0.86	--	--	2.06	0.25	0.07	0.32	Nontronita b.
A-6												
a	3.56	0.44	1.30	0.14	0.69	--	--	2.13	0.19	--	0.19	Beidellita n.
b	3.63	0.37	1.03	0.16	0.93	--	--	2.12	0.16	--	0.16	Nontronita b.
c	3.62	0.38	1.20	0.15	0.70	--	--	2.05	0.18	0.02	0.20	Beidellita n.
A-K/T												
a	3.60	0.40	1.42	0.02	0.60	0.05	0.03	2.12	0.15	--	0.15	Beidellita n.
b	3.59	0.41	1.00	0.52	0.82	0.31	0.01	2.66	0.36	0.05	0.41	Nontronita b.
c	3.62	0.38	0.79	0.24	0.79	--	0.40	2.22	0.35	--	0.35	Nontronita b.
d	3.62	0.38	1.18	0.08	0.53	0.14	--	1.93	0.19	0.10	0.29	Beidellita
A-5	3.67	0.33	1.39	0.10	0.53	--	--	2.02	0.37	--	0.37	Beidellita
A-4	3.64	0.36	1.41	0.09	0.52	--	--	2.02	0.39	--	0.39	Beidellita

Clave: Nontronita b.: Nontronita beidellítica; Beidellita n.: Beidellita nontronítica.

CARAVACA

La mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla obtenidas mediante difracción de rayos X se recoge en la Fig. IV.2 donde también se representan la columna estratigráfica y la situación de las muestras. Los porcentajes obtenidos para cada mineral se incluyen en la Tabla IV.4.

Maastrichtiense terminal: El mineral mayoritario es la calcita con proporciones en torno al 75%, seguida de filosilicatos y trazas de cuarzo. La composición mineralógica es similar a la de la secuencia de Agust. Mediante SEM y TEM también se han detectado trazas de rutilo, de feldespato potásico y de óxidos de Fe.

En relación con la mineralogía de arcillas aparecen esencialmente esmeclitas, illita y caolinita. Los datos microanalíticos se resumen en las Tablas IV.5 y IV.6. Las micas son fengitas; las esmeclitas, muy homogéneas composicionalmente (Tabla IV.6), corresponden a beidellita, en algún caso con una ligera tendencia nontronítica.

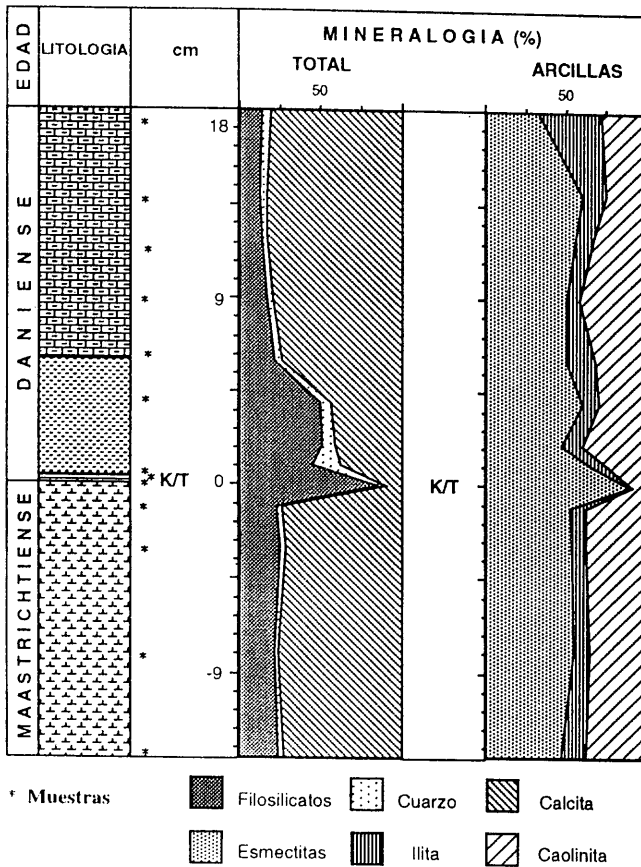


Fig. IV.2. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Caravaca. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Daniense basal: Las muestras CA-6 y CA-7 presentan un mayor contenido en filosilicatos; el resto, incluyendo la depositada tras el tránsito K/T, contienen como mineral mayoritario la calcita. El cuarzo aparece siempre en proporciones inferiores al 5%, salvo en los niveles adyacentes al límite (muestras CA-5 a CA-7), en los que también se han detectado mediante SEM y TEM trazas de óxidos de Fe, de óxidos de Cr, de rutilo, de barita y de celestina.

Como minerales de la arcilla aparecen esencialmente esmeclitas, illita y caolinita. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión se han detectado trazas de clorita y paligorskita en los niveles más próximos al límite. Las micas dioctaédricas son illitas o micas con ligera tendencia glauconítica (Tabla IV.5). En relación con las esmeclitas (Tabla IV.6) su heterogeneidad composicional es importante al comparar diversas muestras entre sí. Por el contrario, en una misma muestra las partículas presentan una composición homogénea. Aunque se han detectado beidellitas s.str. y beidellitas con tendencia nontronítica, la composición más habitual corresponde a nontronita o a nontronita beidellítica ($Fe^{3+} > 0.80$).

Las cloritas analizadas son chamositas, detectándose en ambos casos una pequeña contaminación de esmeclitas dada la relativamente elevada proporción de potasio. Sus

análisis químicos son los siguientes:

Muestra CA-5: $(\text{Si}_{2.92} \text{Al}_{1.08}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{2.06} \text{Fe}_{2.33} \text{Mg}_{0.97} \text{Ti}_{0.03}) (\text{OH})_8 \text{K}_{0.23}$

Muestra CA-12: $(\text{Si}_{2.80} \text{Al}_{1.20}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.36} \text{Fe}_{2.44} \text{Mg}_{0.81} \text{Ti}_{0.02}) (\text{OH})_8 \text{K}_{0.18}$

Tabla IV.4. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Cal	S	Ill	Kln
CA-12	18	14	<5	83	32	40	28
CA-11	14	13	<5	83	60	15	25
CA-10	12	14	<5	83	56	11	33
CA-9	9	17	<5	80	50	8	42
CA-8	6	22	<5	74	50	18	32
CA-7	4	50	7	43	60	10	30
CA-6	2	51	8	41	47	13	40
CA-5	1	46	16	38	66	10	24
CA-K/T	0	85	5	10	90	<5	9
CA-4	-1	23	<5	74	52	11	37
CA-3	-3	25	<5	72	53	10	37
CA-2	-8	22	<5	76	55	10	35
CA-1	-13	24	<5	73	47	16	37

Lámina de sedimento del tránsito: Está compuesta casi en su totalidad por filosilicatos, con una proporción superior a la sección de Agost (Tabla IV.4). También contiene calcita, que corresponde a restos de foraminíferos y a calcita reprecipitada. Son relativamente abundantes los óxidos de Fe y el feldespato potásico, éste como principal componente de las esférulas contenidas en la lámina. Otros minerales detectados mediante SEM y TEM son rutilo, zircón, apatito, barita, celestina y yeso (Lám. IV.1, a).

La mineralogía de arcillas está representada por esmectita en torno a un 90% (Lám. IV.2, b, c; Lám. IV.4, c, d), y escasas proporciones de caolinita y de ilita. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión se han detectado, como en los niveles adyacentes del Daniense, trazas de clorita y paligorskita (Lám. IV.4, e). Las micas de esta lámina de sedimento son fengitas o ilitas (Tabla IV.5), y las esmectitas corresponden a beidellitas s. str. mayoritariamente aunque se han analizado partículas en las que se aprecia una escasa componente nontronítica ($\text{Fe}^{3+} = 0.67 - 0.77$), así como otras más próximas al término nontronita (Tabla IV.6). Como en la secuencia de Agost, se ha detectado la presencia de V, Ni, Cr, Zn, Co y Cu en cantidades tan bajas que no pueden ser incluidas en la fórmula química de las esmectitas.

Los datos analíticos correspondientes a clorita indican que se trata de chamosita: $(\text{Si}_{2.97} \text{Al}_{1.04}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.42} \text{Fe}_{2.21} \text{Mg}_{0.98} \text{Ti}_{1.17}) (\text{OH})_8 \text{K}_{0.06}$.

Tabla IV.5. Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	
CA-11	3.47	0.53	0.67	0.33	0.99	--	--	1.99	0.90	Mica g.
CA-5	3.50	0.50	1.56	0.17	0.17	0.13	--	1.99	0.88	Ilita
CA-K/T										
a	3.26	0.74	1.71	0.22	0.09	--	--	2.02	0.98	Fengita
b	3.47	0.53	1.35	0.10	0.62	0.04	0.05	2.16	0.83	Ilita
CA-2	3.26	0.74	1.68	0.09	0.18	--	--	1.95	0.97	Fengita

Clave: Mica g.: Mica glauconítica.

Tabla IV.6. Microanálisis mediante TEM: Esmeectitas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.	
CA-12												
a	3.65	0.35	1.05	0.18	0.79	0.04	--	2.06	0.39	--	0.39	Beidellita n.
b	3.69	0.31	0.54	0.16	1.36	--	--	2.06	0.13	0.07	0.20	Nontronita
c	3.60	0.40	1.10	0.21	0.81	--	--	2.12	0.21	0.02	0.23	Nontronita b.
CA-11												
a	3.50	0.50	0.76	0.28	1.09	--	--	1.93	0.24	0.07	0.31	Nontronita
b	3.64	0.36	0.75	0.14	1.17	--	--	2.06	0.28	0.02	0.30	Nontronita
c	3.62	0.38	0.95	0.13	0.84	0.03	--	1.95	0.39	--	0.39	Nontronita b.
CA-5												
a	3.69	0.31	1.10	--	0.86	0.08	--	2.04	0.26	--	0.26	Nontronita b.
b	3.62	0.38	1.08	0.26	0.76	--	--	2.10	0.33	0.01	0.34	Beidellita n.
c	3.65	0.35	0.88	0.53	0.81	--	--	2.22	0.21	--	0.21	Nontronita b.
d	3.52	0.48	1.17	0.30	0.68	--	--	2.15	0.39	--	0.39	Beidellita n.
e	3.65	0.35	1.23	0.09	0.74	--	--	2.06	0.21	0.03	0.24	Beidellita n.
f	3.55	0.45	1.63	0.08	0.32	--	--	2.03	0.16	0.10	0.26	Beidellita
CA-K/T												
a	3.61	0.39	1.13	0.05	0.77	0.10	0.03	2.08	0.34	--	0.34	Beidellita n.
b	3.66	0.34	1.53	--	0.47	0.03	--	2.03	0.25	0.02	0.27	Beidellita
c	3.63	0.37	1.30	0.34	0.46	0.04	--	2.14	0.23	--	0.23	Beidellita
d	3.62	0.38	0.83	0.55	0.82	--	--	2.20	0.26	0.03	0.29	Nontronita b.
e	3.67	0.33	1.23	0.22	0.67	--	--	2.12	0.20	--	0.20	Beidellita n.
CA-2												
a	3.69	0.31	1.45	0.23	0.35	--	--	2.03	0.28	0.09	0.37	Beidellita
b	3.68	0.32	1.10	0.15	0.69	0.06	--	2.00	0.46	--	0.46	Beidellita n.
c	3.64	0.36	1.26	0.56	0.32	0.05	--	2.19	0.27	0.06	0.33	Beidellita
d	3.63	0.37	1.50	0.12	0.42	--	--	2.04	0.37	--	0.37	Beidellita

Clave: Nontronita b.: Nontronita beidellítica; Beidellita n.: Beidellita nontronítica.

CUENCA VASCO-CANTABRICA

MONTE URKO

En la Fig. IV.3 se representa, junto a la columna estratigráfica y a la situación de las muestras, la mineralogía total de la muestra y de la fracción arcilla obtenidas a partir del estudio por difracción de rayos X. Los porcentajes de cada uno de los minerales se incluyen en la Tabla IV.7. En la Fig. IV.3 no se han representado las muestras estudiadas más inferiores del Maastrichtiense con el fin de conservar la misma escala en toda la columna (muestras URT-15, 16 y 17: ver Tabla IV.7).

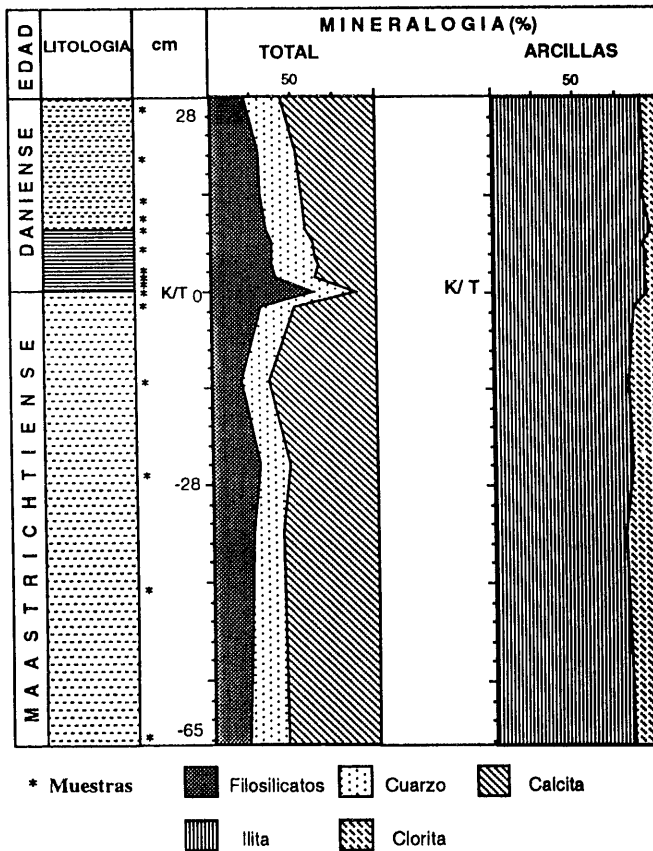


Fig. IV.3. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Monte Urko. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Maastrichtiense terminal: El mineral mayoritario es la calcita seguido de proporciones próximas de filosilicatos y de cuarzo. En todas las muestras se detectan además trazas de feldespato y, mediante SEM y TEM, de óxidos de Fe, rutilo, dolomita y puntualmente apatito.

Como minerales de la arcilla aparecen mayoritariamente illita y clorita. Este último mineral alcanza porcentajes significativos durante este intervalo de tiempo, disminuyendo sus proporciones a partir del límite K/T (Fig. IV.3 y Tabla IV.7). Las micas de esta edad son

fengitas (Tabla IV.8) y las cloritas analizadas (muestra URT-10, Tabla IV.9) corresponden al término chamosita ($Fe = 1.87$, $Mg = 0.95$).

Daniense basal: En los niveles adyacentes al límite (muestra URT-2) filosilicatos y calcita se encuentran en proporciones semejantes incrementando hacia el techo el porcentaje de calcita. Junto a estos minerales aparece cuarzo en proporciones en torno al 25% y trazas de feldespato. Mediante SEM y TEM se han detectado trazas de dolomita, de óxidos de Fe, de rutilo y de forma puntual apatito. Hacia el techo (muestras URT-8 y URT-9) son menos abundantes los óxidos de Fe. En estos mismos niveles han podido observarse organismos silíceos (Lám. IV.1, d)

En relación con los minerales de la arcilla, la proporción de clorita es claramente inferior con respecto a los niveles maastrichtienses. Las micas son mayoritariamente fengitas (Tabla IV.8), y las cloritas pertenecen al término chamosita (Tabla IV.9) como en los niveles del Maastrichtiense.

Tabla IV.7. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Kfs	Cal	Ill	Chl
URT-9	28	20	24	<5	56	90	10
URT-8	20	29	22	<5	47	92	8
URT-7	14	31	24	<5	43	91	9
URT-6	9	34	23	<5	41	95	5
URT-5	7	37	24	<5	37	91	9
URT-4	5	37	26	<5	35	93	7
URT-3	4	38	27	<5	35	92	8
URT-2	2	40	23	<5	35	92	8
URT-1 K/T	0	63	24	<5	11	93	7
UR-10	-2	31	19	<5	48	85	15
UR-11	-13	18	16	<5	64	82	18
UR-12	-25	29	18	<5	51	84	16
UR-13	-35	25	17	<5	56	80	20
UR-14	-65	22	22	<5	53	84	16
UR-15	-138	28	17	<5	53	87	13
UR-16	-210	37	23	<5	38	89	11
UR-17	-315	28	24	<5	46	88	12

Lámina de sedimento del tránsito: Corresponde a la muestra URT-1. Contiene una elevada proporción de filosilicatos, cantidades de cuarzo semejantes al resto de las muestras, trazas de feldespatos, y una baja proporción de calcita (Tabla IV.7). Mediante SEM y TEM se han detectado trazas de rutilo, de óxidos de Fe (Lám. IV.4, f), a cuya composición corresponden las esférulas observadas, de óxidos de Cr y de pirita.

Los minerales de la arcilla, illita y clorita (Lám. IV.2, d)), presentan las mismas proporciones que en el Daniense basal. Las micas del tránsito K/T son illitas y fengitas (Tabla

IV.8) y las cloritas (Tabla IV.9) corresponden al término magnésico (clinocloro, Tabla IV.9) en contraposición a las del Maastrichtiense y del Daniense basal (Tabla IV.9).

Tabla IV.8. Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.	
URT-8												
a	3.30	0.70	1.76	--	0.21	0.01	--	1.98	0.99	--	0.99	Fengita
b	3.23	0.77	1.82	--	0.17	--	--	1.99	0.97	--	0.97	Fengita
URT-5												
a	3.16	0.84	1.87	--	0.12	--	--	1.99	0.96	--	0.96	Fengita
b	3.04	0.96	1.85	--	0.21	--	--	2.06	0.98	--	0.98	Fengita
URT-2	3.31	0.69	1.69	0.21	0.21	--	--	2.11	0.77	--	0.77	Ilita
URT-1K/T												
a	3.12	0.88	1.24	0.20	0.33	0.21	0.10	2.08	0.84	--	0.84	Fengita
b	3.35	0.65	1.60	0.30	0.09	0.09	--	2.08	0.73	0.08	0.81	Ilita
UR-10												
a	3.02	0.98	1.87	--	0.19	--	--	2.06	0.98	--	0.98	Fengita
b	3.21	0.79	1.83	--	0.16	--	--	1.99	0.99	--	0.99	Fengita
UR-11	3.22	0.78	1.86	--	0.11	--	--	1.97	0.99	--	0.99	Fengita
UR-14												
a	3.27	0.73	1.74	0.15	0.15	--	--	2.04	0.92	--	0.92	Fengita
b	3.32	0.68	1.75	--	0.23	--	--	1.98	0.98	--	0.98	Fengita
c	3.30	0.70	1.75	0.09	0.17	--	--	2.01	0.93	--	0.93	Fengita

Tabla IV.9. Microanálisis mediante TEM: Cloritas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Cr	ΣOct.	K	Ca	
URT-8	2.74	1.26	2.29	1.39	2.20	0.05	5.93	--	--	Chamosita
URT-2	2.96	1.04	1.75	1.26	2.56	--	5.57	0.15	--	Chamosita
URT-1K/T	2.83	1.17	2.31	2.08	1.04	--	5.43	--	--	Clinocloro
URT-10	3.05	0.95	2.42	0.95	1.87	--	5.24	0.03	0.01	Chamosita

SOPELANA

En la Fig. IV.4 se representan la litología y situación de las muestras en el intervalo estudiado, así como la mineralogía total y de arcillas obtenida por difracción de rayos X. Los porcentajes de cada mineral se presentan en la Tabla IV.10.

Maastrichtiense terminal: Los tres componentes fundamentales en las muestras analizadas son, por orden de abundancia, calcita, filosilicatos, cuarzo y trazas de feldespatos. Mediante SEM y TEM se han detectado además trazas de óxidos de Fe, de rutilo y puntualmente de zircón.

Respecto a los minerales de la arcilla, la mayor proporción corresponde a illita, seguido de interestratificados illita/esmectita de tipo R1 y caolinita. Los datos microanalíticos de las micas (Tabla IV.10) demuestran que, al menos en la muestra SO-9, se trata de micas dioctaédricas con una importante tendencia glauconítica, siendo todas las partículas analizadas composicionalmente muy homogéneas.

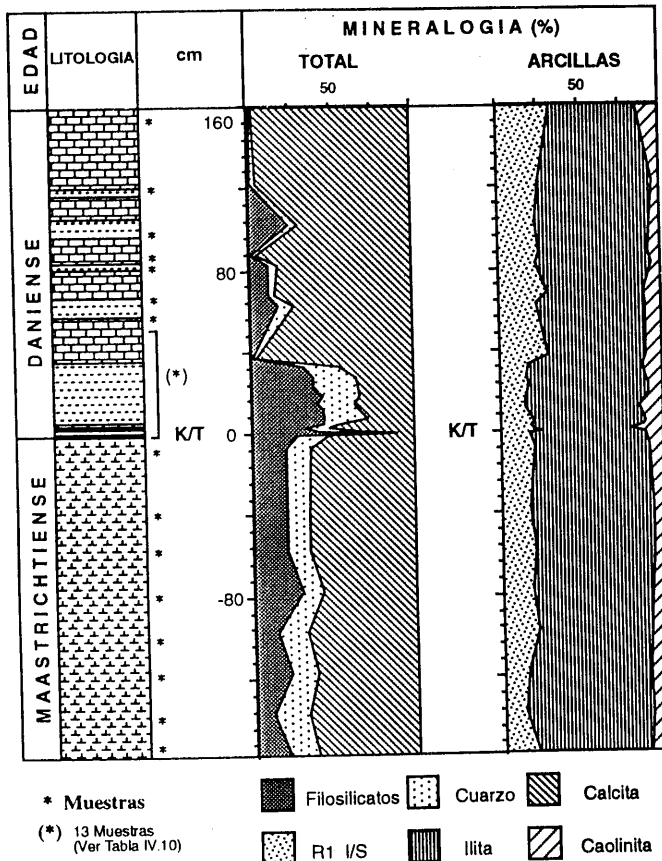


Fig. IV.4. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Sopelana. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Daniense basal: Hasta la muestra SO-19, es decir aproximadamente hasta unos 30-32 cm sobre el límite K/T, calcita y filosilicatos aparecen en proporciones análogas excepto en las

muestras SO-11 y SO-12, más ricas en calcita. Junto a estos minerales existe también cuarzo y feldespato en trazas. El techo del intervalo estudiado (muestras SO-20 a SO-27) corresponde a niveles más calizos y, por tanto, la calcita es el mineral dominante, los filosilicatos aparecen en muy baja proporción y el cuarzo en cantidades traza, sin que se detecten por difracción de rayos X trazas de feldespato. Mediante SEM y TEM se han detectado, en las muestras SO-10 a SO-19, trazas de óxidos de Fe, de rutilo y de zircón y hacia el techo tan sólo se han detectado puntualmente trazas de óxidos de Fe y de rutilo.

Tabla IV.10. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Kfs	Cal	R1	Ill	Kln
SO-27	160	<5	<5	<5	97	33	52	15
SO-26	122	<5	<5	<5	95	25	70	5
SO-25	102	24	6	<5	69	23	70	7
SO-24	88	<5	<5	<5	95	25	67	8
SO-23	82	11	6	<5	82	23	71	6
SO-22	68	11	<5	<5	84	30	59	11
SO-21	62	17	9	<5	73	23	67	10
SO-20	38	<5	<5	<5	96	30	60	10
SO-19	32	32	20	<5	46	17	70	13
SO-18	28	37	26	<5	35	16	73	11
SO-17	22	38	26	<5	34	17	74	9
SO-16	18	43	22	<5	33	16	75	9
SO-15	14	40	22	<5	36	15	73	12
SO-14	12	43	21	<5	34	15	70	15
SO-13	8	44	26	<5	28	18	70	12
SO-12	4	43	8	<5	48	20	69	11
SO-11	2	32	14	<5	53	18	70	12
SO-10	1	41	24	<5	33	20	59	21
SO-K/T	0	80	9	<5	10	25	60	15
SO-9	-1	27	19	<5	52	17	72	11
SO-8	-8	20	14	<5	64	20	71	9
SO-7	-38	20	13	<5	65	17	76	7
SO-6	-58	20	13	<5	65	21	72	7
SO-5	-78	29	12	<5	57	18	74	8
SO-4	-98	14	17	<5	67	22	69	9
SO-3	-118	22	14	<5	64	15	75	10
SO-2	-138	10	21	<5	67	12	79	9
SO-1	-158	21	15	<5	62	21	69	10

En cuanto a la mineralogía de arcillas, la composición es análoga a la del Maastrichtiense. Hay que destacar un aumento de caolinita al atravesar el límite K/T (al menos hasta el nivel SO-15) y, en general, el mantenimiento de las proporciones de interstratificados y de illita hacia el techo del intervalo estudiado. Los datos microanalíticos

(Tabla IV.11) muestran, lo mismo que para el Maastrichtiense, la existencia de illitas, de fengitas y de micas dioctaédricas detríticas con una importante componente glauconítica. Los interestratificados illita-esmectita tipo R1, cuando han podido analizarse, presentan la composición indicada para la muestra SO-10 en la Tabla IV.12.

Tabla IV.11.- Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct	K	Ca	ΣInt.	
SO-19	3.49	0.51	1.65	0.15	0.23	--	--	2.03	0.79	--	0.79	Illita
SO-12												
a	3.29	0.71	1.24	--	0.78	--	0.16	2.18	0.93	0.05	0.98	Fengita
b	3.57	0.33	1.66	0.73	0.31	0.09	0.09	2.88	0.77	--	0.77	Illita
c	3.65	0.35	0.99	0.20	0.69	0.03	0.02	1.93	0.81	--	0.81	Mica g.
d	3.75	0.25	0.86	0.25	0.73	0.03	0.02	1.89	0.86	--	0.86	Mica g.
SO-11												
a	3.57	0.43	0.70	--	1.03	0.15	0.06	1.94	0.83	--	0.83	Mica g.
b	3.26	0.74	1.27	--	0.37	--	0.16	1.80	0.93	--	0.93	Fengita
c	3.45	0.55	0.55	0.15	1.03	0.37	--	2.10	0.78	--	0.78	Mica g.
d	3.27	0.73	1.76	--	0.21	--	0.02	1.99	0.98	--	0.98	Fengita
e	3.61	0.39	0.86	0.16	0.90	--	--	1.92	0.79	--	0.79	Mica g.
SO-10												
a	3.60	0.40	1.45	0.14	0.38	0.05	--	2.02	0.88	--	0.88	Illita
b	3.59	0.41	1.57	0.20	0.27	--	0.02	2.06	0.69	0.02	0.71	Mica g.
c	3.65	0.35	0.65	0.24	0.99	0.05	--	1.93	0.81	0.01	0.82	Mica g.
SO-K/T												
a	3.58	0.42	1.62	0.12	0.22	0.02	0.01	1.99	0.83	--	0.83	Illita
b	3.33	0.67	1.75	0.06	0.14	0.02	--	1.97	0.97	--	0.97	Fengita
SO-9												
a	3.33	0.67	1.21	0.21	0.75	0.01	--	2.18	0.92	--	0.92	Mica g.
b	3.30	0.70	1.65	0.22	0.74	0.02	--	2.63	0.98	--	0.98	Mica g.
c	3.55	0.45	0.62	0.33	0.88	--	0.25	2.08	0.80	--	0.80	Mica g.

Clave: Mica g.: Mica glauconítica.

Lámina de sedimento del tránsito: Como en otras secuencias, está compuesta por filosilicatos (Lám. IV.2, e, f) mayoritariamente y cuarzo y calcita en menor proporción. La mayor parte de la calcita corresponde a reprecipitación. Mediante SEM y TEM se han detectado, como minerales accesorios, rutilo, óxidos de Fe y feldespatos. Las esférulas que aparecen suelen estar muy alteradas, generalmente a una mezcla de filosilicatos y de óxidos de Fe, aunque también se han observado, de forma más ocasional, algunas compuestas de feldespato potásico.

Las proporciones de minerales de la arcilla son análogas a las de los niveles del Daniense. Las micas corresponden a ilitas o a fengitas (Tabla IV.11). La composición microanalítica de los interestratificados ilita-esmectita tipo R1 se resume en la Tabla IV.12. El único microanálisis que ha resultado válido sobre algunas partículas de clorita, indica que se trata de chamosita de acuerdo con la siguiente composición química:



Tabla IV.12.-Microanálisis mediante TEM: Interestratificados R1 Iilita-Esmectita.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca
SO-10	3.80	0.20	1.30	0.21	0.37	0.10	0.01	1.99	0.48	0.08
SO-K/T										
a	3.43	0.57	1.50	0.26	0.26	0.10	0.02	2.14	0.49	0.03
b	3.41	0.54	0.91	0.22	0.64	0.24	0.02	2.03	0.65	0.04
c	3.40	0.60	1.04	0.21	0.74	0.05	--	2.04	0.55	--

ZUMAYA

En la Fig. IV.5 se representa la columna estratigráfica del intervalo estudiado junto a la mineralogía global y de arcillas. Las primeras muestras estudiadas en el intervalo del Maastrichtiense (muestras ZU-1 a ZU-5) no se han representado en la figura con objeto de mantener la misma escala en toda la columna. Los porcentajes obtenidos de cada uno de los minerales se recogen en la Tabla IV.13.

Maastrichtiense terminal: Los tres minerales mayoritarios son, por orden de abundancia, calcita, filosilicatos y cuarzo. Con difracción de rayos X también se han detectado trazas de feldespato, y mediante SEM y TEM se han observado óxidos de Fe y trazas de rutilo, aunque de forma poco frecuente.

Los minerales de la arcilla que aparecen son mayoritariamente ilita, junto con clorita, interestratificados ilita/esmectita tipo R1 y caolinita. La mica más frecuente corresponde al término ilita aunque también se han encontrado partículas cuya composición química es asimilable a fengita (Tabla IV.14). El único microanálisis realizado sobre partículas de tipo R1, con resultados analíticos correctos, pertenece a la muestra ZU-10 revelando la siguiente composición: $(\text{Si}_{3.50} \text{Al}_{0.50}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.85} \text{Fe}_{0.19}) (\text{OH})_2 \text{K}_{0.51} \text{Ca}_{0.03}$.

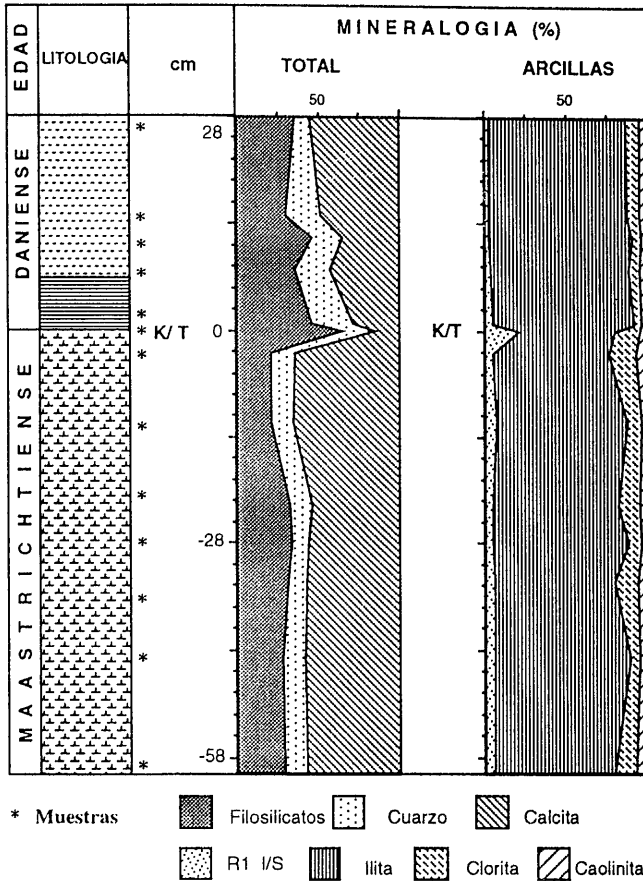


Fig. IV.5. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Zumaya. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Daniense basal: La mineralogía es análoga a la del Maastrichtiense terminal, aunque se observa un incremento en las proporciones de minerales de la arcilla y una disminución en el de carbonatos. Con SEM y TEM también se han observado trazas de óxidos de Fe y rutilo.

Los minerales de la arcilla presentan proporciones similares a las de los niveles del Maastrichtiense. En estos niveles las micas analizadas presentan una composición química correspondiente a ilita, a fengita o a mica dioctaédrica con una cierta tendencia glauconítica (Tabla IV.14). Otros microanálisis que han podido realizarse, con resultados fiables (aunque se aprecia contaminación de micas o de R1) en la muestra ZU-13 son los siguientes:

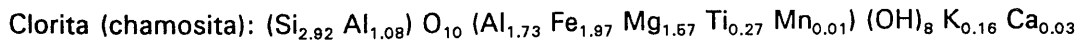


Tabla IV.13. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Kfs	Cal	R1	Ill	Kln	Chl
ZU-17	28	35	7	<5	56	<5	84	<5	10
ZU-16	15	29	20	<5	49	<5	86	<5	8
ZU-15	12	46	18	<5	35	<5	89	<5	6
ZU-14	8	35	20	<5	43	<5	86	5	7
ZU-13	1	45	23	<5	28	5	87	<5	8
ZU-K/T	0	65	20	<5	13	20	60	5	15
ZU-12	-3	21	13	<5	65	5	71	7	17
ZU-11	-12	21	12	<5	66	7	81	<5	9
ZU-10	-23	33	12	<5	54	5	77	<5	14
ZU-9	-28	33	9	<5	57	<5	85	<5	8
ZU-8	-33	31	10	<5	58	6	74	6	14
ZU-7	-43	27	12	<5	59	6	84	<5	6
ZU-6	-58	28	12	<5	58	6	74	7	13
ZU-5	-63	30	12	<5	57	<5	80	5	11
ZU-4	-73	30	11	<5	57	5	80	<5	12
ZU-3	-83	34	12	<5	51	<5	86	<5	6
ZU-2	-97	30	13	<5	54	5	72	5	18
ZU-1	-108	45	9	<5	46	5	82	<5	10

Lámina de sedimento del tránsito: Está compuesta principalmente por filosilicatos, y cuarzo y calcita en menor proporción. La mayor parte de esta calcita corresponde a reprecipitación como en el caso de Sopelana. Aparecen también trazas de feldespatos. Mediante SEM y TEM se han observado otros minerales accesorios: rutilo y yeso, y óxidos de Fe y pirita como componente fundamental de las esférulas que contiene esta lámina.

En relación con los minerales de la arcilla (Lám. IV.3, a, b), hay que destacar un significativo incremento en la proporción de interestratificados, disminución del porcentaje en illita y el mantenimiento del contenido en clorita. Los resultados microanalíticos obtenidos del estudio de estos minerales mediante TEM se recogen en la Tabla IV.14. Las micas corresponden a illita o a una mica dioctaédrica con tendencia glauconítica. Los interestratificados illita-esmectita tipo R1 analizados responden a la siguiente composición: $(\text{Si}_{3.87} \text{Al}_{0.13}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.05} \text{Fe}_{1.00} \text{Mg}_{0.08} \text{Ti}_{0.18}) (\text{OH})_2 \text{K}_{0.42} \text{Ca}_{0.05}$.

Las caolinitas presentan la siguiente composición media (tres partículas): $(\text{Si}_{1.83} \text{Al}_{0.07}) \text{O}_6 (\text{Al}_{1.25} \text{Fe}_{0.60} \text{Ti}_{0.23}) (\text{OH})_4$.

La clorita es chamosita: $(\text{Si}_{2.50} \text{Al}_{1.50}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.90} \text{Fe}_{1.87} \text{Mg}_{1.47} \text{Ti}_{0.47}) (\text{OH})_8 \text{K}_{0.14} \text{Ca}_{0.02}$.

Tabla IV.14. Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.	
ZU-15												
a	3.24	0.76	1.59	0.13	0.39	--	--	2.11	0.96	--	0.96	Fengita
b	3.62	0.38	0.52	0.15	1.16	0.06	0.11	2.00	0.69	--	0.69	Mica g.
c	3.70	0.30	0.87	0.16	0.80	0.09	--	1.92	0.78	--	0.78	Mica g.
d	3.54	0.46	1.36	0.13	0.69	--	--	2.18	0.75	--	0.75	Mica g.
ZU-13												
a	3.34	0.66	1.56	0.17	0.30	0.02	0.02	2.07	0.96	--	0.96	Ilita
b	3.52	0.48	1.61	0.01	0.36	0.04	--	2.02	0.79	--	0.79	Ilita
c	3.52	0.48	1.56	0.05	0.39	0.02	--	2.02	0.84	--	0.84	Ilita
ZU-K/T												
a	3.37	0.63	1.37	0.16	0.61	0.05	0.04	2.23	0.76	--	0.76	Mica g.
b	3.50	0.50	1.51	0.15	0.67	0.16	--	2.49	0.84	--	0.84	Mica g.
c	3.19	0.81	1.66	0.04	0.33	0.02	0.01	2.06	0.98	--	0.98	Fengita
ZU-10												
a	3.57	0.43	1.47	0.09	0.39	0.03	0.02	2.00	0.86	0.01	0.87	Ilita
b	3.49	0.51	1.84	--	0.13	--	--	1.97	0.73	--	0.73	Ilita
ZU-3												
a	3.51	0.49	1.76	0.04	0.17	--	--	1.97	0.79	--	0.79	Ilita
b	3.27	0.73	1.80	--	0.14	0.04	--	1.98	0.96	--	0.96	Fengita

Clave: Mica g.: Mica glauconítica.

HENDAYA

En la Fig. IV.6 se representan la mineralogía total y de arcillas obtenidas mediante difracción de rayos X, así como la columna estratigráfica y la situación de las muestras. Los porcentajes de cada mineral se resumen en la Tabla IV.15.

Maastrichtiense terminal: El mineral mayoritario es la calcita seguido en orden de abundancia de filosilicatos (Lám. IV.3, d) y cuarzo. En relación con la mineralogía total de este intervalo hay que destacar que el techo del Maastrichtiense (muestra HY-11) está constituido por un nivel de concentración de pirita (Lám. IV.1, e, f). En los porcentajes de la Tabla IV.15 y en la Fig. IV.6 se han considerado sólo las proporciones del sedimento margoso aunque la pirita llega a alcanzar hasta un 50% del total de la muestra. Mediante SEM y TEM se han detectado en las restantes muestras trazas de sulfuros y puntualmente óxidos de Fe.

En cuanto a los minerales de la arcilla, aparece en mayor proporción ilita seguido de caolinita, clorita e interestratificados ilita-esmectita tipo R1 en cantidades inferiores al 5%. Los datos microanalíticos obtenidos de su análisis mediante Microscopía Electrónica de

Transmisión se recogen en la Tabla IV.16. Las micas analizadas presentan una composición química de illita o de fengita, con potasio entre 0.71 y 0.79 ó entre 0.98 y 0.99, respectivamente. La composición química de los interestratificados illita-esmectita tipo R1 analizados en la muestra HY-0 (media de tres análisis) es la siguiente: $(Si_{3.68} Al_{0.32}) O_{10} (Al_{1.40} Fe_{0.34} Mg_{0.14}) (OH)_2 K_{0.51}$.

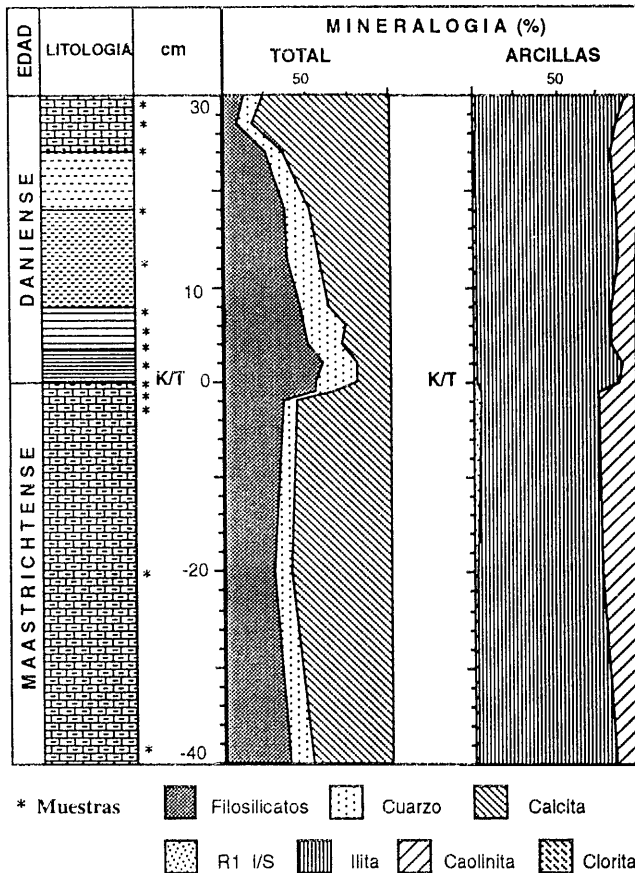


Fig. IV.6. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Hendaya. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Daniense basal: La mineralogía total está constituida por filossilicatos, calcita y cuarzo. Desde la muestra HY-2, adyacente al límite, hacia el techo del intervalo estudiado aumenta el contenido en calcita y disminuye la proporción de cuarzo, aunque sus proporciones son importantes hasta la muestra HY-7 (situada a 17 cm por encima del límite K/T). Mediante SEM y TEM se han detectado óxidos de Fe.

Como minerales de la arcilla contiene illita en proporciones superiores, en general, al Maastrichtiense, caolinita en proporciones ligeramente inferiores y cantidades menores de clorita e interestratificados illita-esmectita tipo R1. Los datos microanalíticos obtenidos del estudio de estos minerales se recogen en la Tabla IV.16. Un dato complementario sobre caolinita revela la siguiente composición química: $Si_2 O_6 (Al_{1.95} Fe_{0.03}) (OH)_4$.

Tabla IV.15. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Cal	R1	Ill	Kln	Chl
HY-10	30	12	12	76	<5	90	6	<5
HY-9	27	8	9	83	<5	84	12	<5
HY-8	24	25	9	65	<5	82	16	<5
HY-7	18	36	15	49	<5	84	13	<5
HY-6	13	38	19	43	<5	86	10	<5
HY-5	8	45	17	38	<5	81	15	<5
HY-4	6	48	25	27	<5	81	15	<5
HY-3	4	50	20	30	<5	81	15	<5
HY-2	2	59	21	20	<5	88	8	<5
HY-1 K/T	0	55	24	21	<5	85	11	<5
HY-0	-1	54	12	34	<5	70	23	<5
HY-11	-2	35	8	57	<5	73	22	<5
HY-12	-30	30	10	60	<5	75	21	<5
HY-13	-40	39	13	48	<5	83	13	<5

Tabla IV.16. Microanálisis mediante TEM: micas dioctaédricas detríticas.

MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	ΣOct.	K	
HY-2	3.20	0.80	1.79	--	0.22	2.01	1.00	Fengita
HY-1K/T								
a	3.15	0.85	1.82	--	0.20	2.02	0.99	Fengita
b	3.04	0.96	1.91	--	0.11	2.02	0.99	Fengita
c	3.41	0.59	1.51	0.15	0.51	2.17	0.73	Ilita
d	3.51	0.49	1.47	0.21	0.43	2.11	0.79	Ilita
HY-0								
a	3.51	0.49	1.46	0.23	0.47	2.16	0.71	Ilita
b	3.49	0.51	1.70	0.13	0.20	2.03	0.75	Ilita
HY-11								
a	3.48	0.52	1.66	0.22	0.45	2.33	0.70	Ilita
b	3.27	0.73	1.85	--	0.10	1.95	0.98	Fengita
c	3.22	0.78	1.82	--	0.16	1.98	0.99	Fengita
d	3.39	0.61	1.57	0.19	0.38	2.14	0.77	Ilita
e	3.43	0.57	1.43	0.23	0.52	2.18	0.79	Ilita

Lámina de sedimento del tránsito: La mineralogía total es análoga al resto del intervalo estudiado, aunque con una menor proporción de calcita y un notable incremento de cuarzo. Mediante SEM y TEM se han detectado abundantes trazas de óxidos de Fe y de rutilo.

Los minerales de la arcilla que contiene (Lám. IV.3, c) son mayoritariamente ilita, con un menor contenido de caolinita, y de clorita e interestratificados ilita-esmectita tipo R1. Los

resultados microanalíticos se recogen en la Tabla IV.16.

Los interestratificados R1 presentan la siguiente composición química: $(\text{Si}_{3.83} \text{Al}_{0.37}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.55} \text{Fe}_{0.35} \text{Mg}_{0.20}) (\text{OH})_2 \text{K}_{0.63}$.

BIARRITZ

En la Fig. IV.7 se representa la columna estratigráfica, la situación de las muestras y la mineralogía total y de arcillas del intervalo estudiado. Los porcentajes obtenidos para cada uno de los minerales se resumen en la Tabla IV.17.

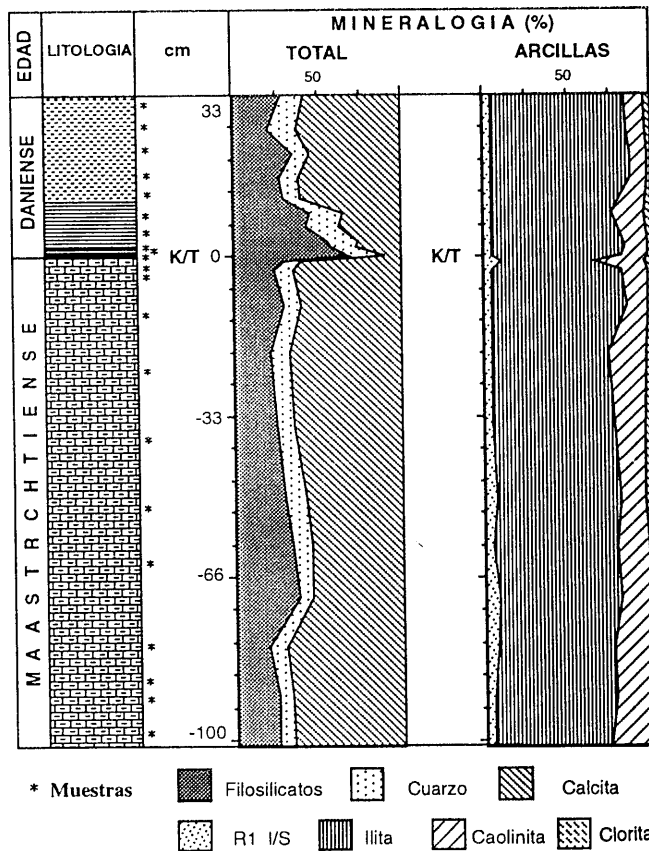


Fig. IV.7. Columna estratigráfica del intervalo del límite K/T en Biarritz. Mineralogía de la muestra total y de la fracción arcilla.

Maastrichtiense terminal: Como puede observarse en la Fig. IV.7, el mineral mayoritario es la calcita, seguida en orden de abundancia por filosilicatos y cantidades menores de cuarzo. Mediante SEM y TEM se han detectado trazas de feldespato y, de forma más puntual, de óxidos de Fe.

también cantidades considerables de caolinita y en menor proporción clorita e interestratificados illita-esmectita tipo R1. Los datos microanalíticos obtenidos se resumen en las Tablas IV.18 y IV.19. Las micas son fengitas o illitas con elevada proporción en potasio. Los interestratificados illita-esmectita tipo R1 presentan una composición homogénea con potasio entre 0.43 y 0.39 (Tabla IV.19).

Daniense basal: Exceptuando los niveles más próximos al límite en los que la proporción de calcita es menor (hasta la muestra B-6), la mineralogía total es análoga a la de los niveles Maastrichtienses en cuanto a minerales mayoritarios. Mediante SEM y TEM, se han detectado trazas de feldespato y de óxidos de Fe de forma más abundante en las muestras más próximas al límite, así como trazas de rutilo.

Las micas son illitas o fengitas (Tabla IV.18) sin que presenten una tendencia glauconítica como sucedía en otras secciones de esta Cuenca. La composición química de los interestratificados se resume en la Tabla IV.19.

Tabla IV.17. Mineralogía total y de arcillas.

MUESTRA	cm	CM	Qtz	Cal	R1	Ill	Kln	Chl
B-1	33	28	14	58	5	79	11	<5
B-2	26	21	16	63	5	80	12	<5
B-3	21	35	11	54	<5	84	10	<5
B-4	16	27	12	61	<5	83	11	<5
B-5	12	29	11	60	<5	77	16	<5
B-6	9	46	19	35	<5	72	20	<5
B-7	6	43	20	37	<5	75	18	<5
B-8	3	56	18	26	5	78	15	<5
B-9	2	58	15	27	5	79	14	<5
B-10 K/T	0	68	22	10	5	77	16	<5
B-11	-1	30	10	60	10	56	30	<5
B-12	-3	24	11	65	<5	78	16	<5
B-13	-10	30	10	60	<5	81	13	<5
B-14	-20	22	11	67	<5	70	23	<5
B-15	-35	25	10	65	5	72	19	<5
B-16	-50	30	12	58	7	74	15	<5
B-17	-60	34	11	55	<5	74	20	<5
B-18	-70	37	8	55	8	73	17	<5
B-19	-80	19	10	71	7	69	22	<5
B-20	-90	25	8	67	<5	73	21	<5
B-21	-100	25	9	66	<5	70	23	<

Lámina de sedimento del tránsito: Se corresponde con la muestra B-10, y está constituida esencialmente por filosilicatos, cuarzo y calcita. Mediante SEM y TEM se han detectado, como minerales accesorios, rutilo y circón, y abundantes óxidos de Fe a cuya composición responde las esférulas observadas en este nivel.

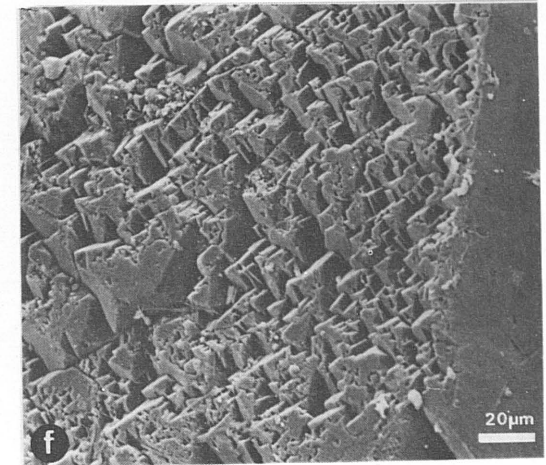
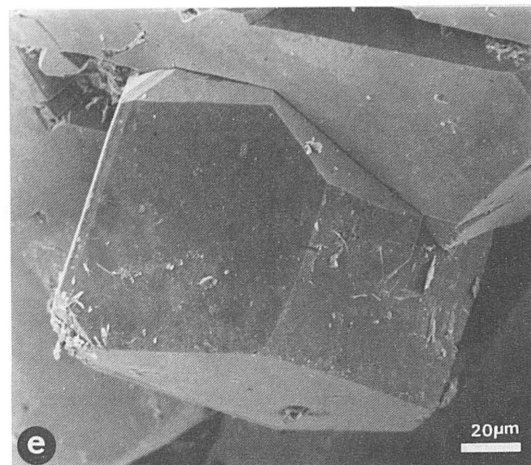
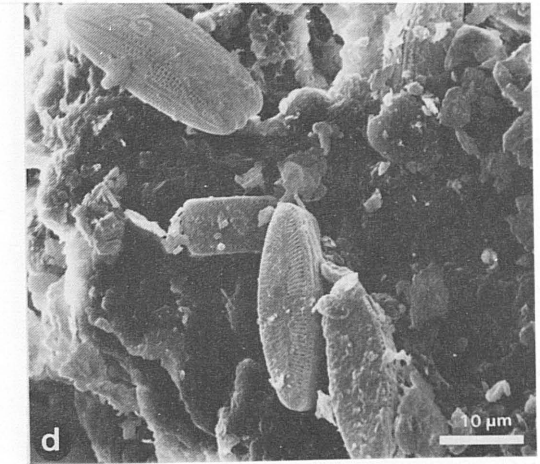
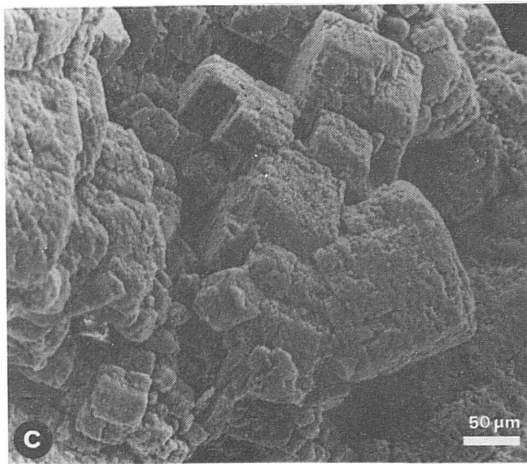
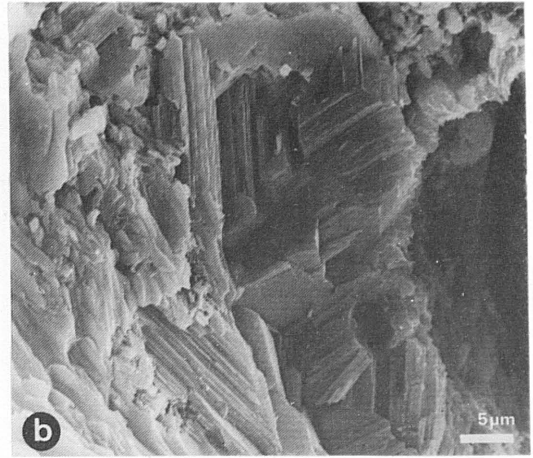
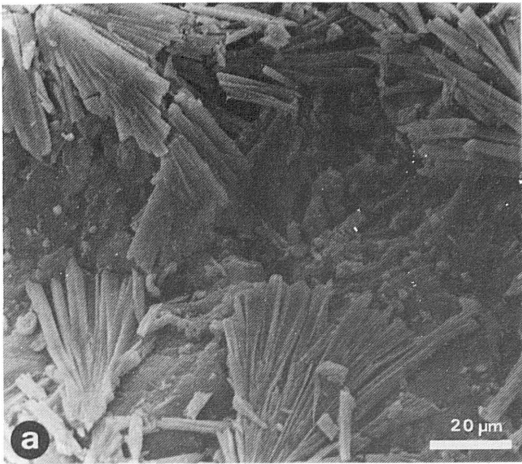
En relación con los minerales de la arcilla (Lám. IV.3, e, f) hay que destacar la analogía composicional de este nivel y los inmediatamente suprayacentes (B-9 y B-8). Los resultados microanalíticos obtenidos de estudio mediante TEM se resumen en las Tablas IV.18 y IV.19.

Tabla IV.18. Microanálisis mediante TEM: Micas dioctaédricas detríticas.

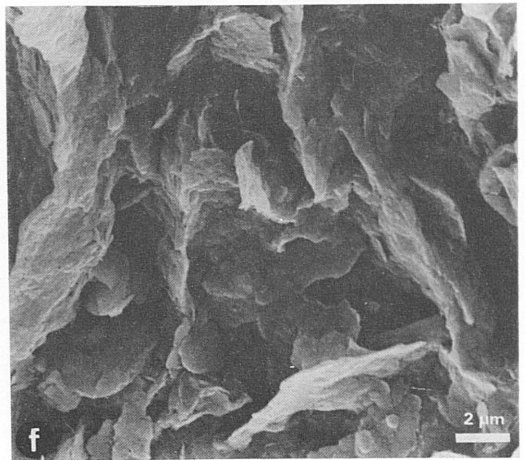
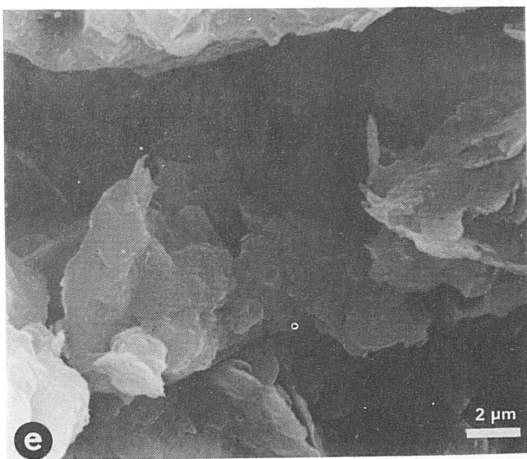
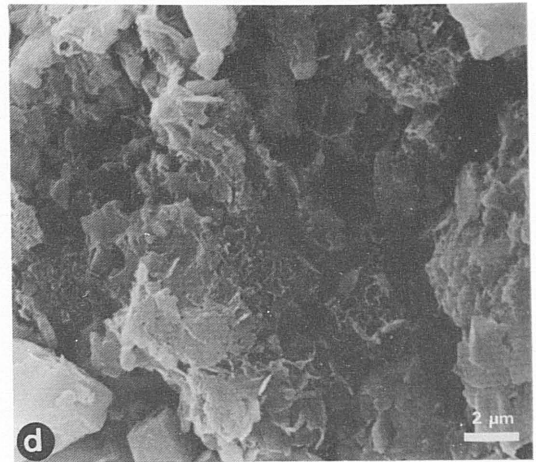
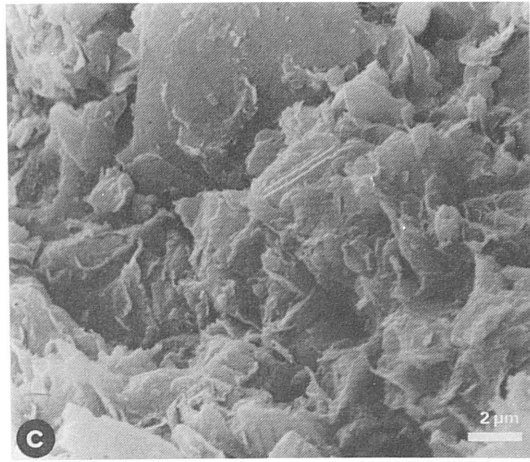
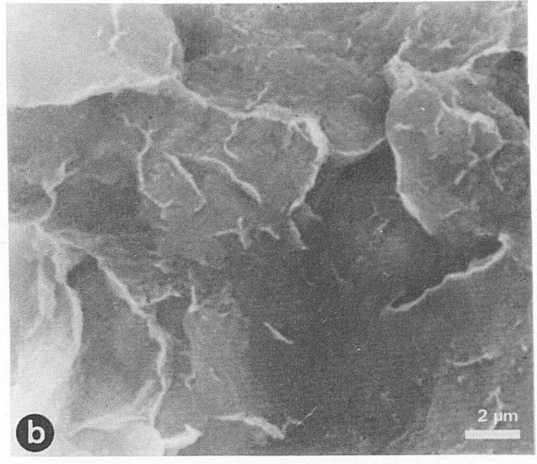
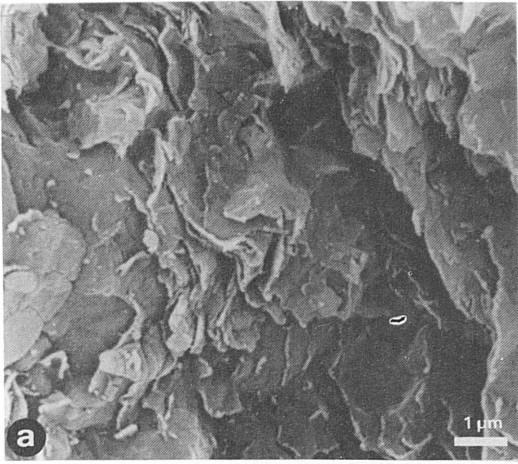
MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.	
B-1												
a	3.32	0.68	1.66	0.12	0.23	--	--	2.01	0.99	--	0.99	Fengita
b	3.51	0.49	1.70	0.13	0.20	--	--	2.03	0.72	--	0.72	llita
c	3.46	0.54	1.71	0.10	0.23	--	--	2.04	0.76	--	0.76	llita
B-5												
a	3.12	0.88	1.86	--	0.15	--	--	2.01	0.99	--	0.99	Fengita
b	3.45	0.59	1.74	0.11	0.20	--	--	2.05	0.74	--	0.74	llita
c	3.50	0.50	1.66	0.13	0.27	--	--	2.06	0.72	--	0.72	llita
B-8												
a	3.31	0.69	1.90	0.03	0.11	--	--	2.04	0.71	--	0.71	llita
b	3.11	0.89	1.85	0.02	0.17	--	--	2.04	0.97	--	0.97	Fengita
B-9												
a	3.31	0.69	1.81	0.08	0.12	--	--	2.01	0.74	0.06	0.80	llita
b	3.21	0.79	1.83	--	0.14	0.02	--	1.99	0.99	--	0.99	Fengita
c	3.51	0.49	1.69	0.10	0.26	--	--	2.05	0.70	--	0.70	llita
B-10K/T												
a	3.29	0.71	1.71	0.12	0.14	0.03	--	2.00	0.99	--	0.99	Fengita
b	3.37	0.63	1.66	0.11	0.25	--	--	2.02	0.93	--	0.93	Fengita
c	3.45	0.55	1.67	0.02	0.37	0.02	--	2.08	0.71	--	0.71	llita
B-11												
a	3.45	0.55	1.55	--	0.55	--	0.01	2.11	0.78	0.03	0.81	llita
b	3.65	0.35	1.44	--	0.60	--	0.01	2.05	0.78	0.02	0.80	llita
c	3.24	0.76	1.81	--	0.17	--	--	1.98	0.98	--	0.98	Fengita
B-16												
a	3.07	0.93	1.92	--	0.09	--	--	2.01	0.99	--	0.99	Fengita
b	3.41	0.59	1.73	0.02	0.27	--	--	2.02	0.76	0.03	0.79	llita
c	3.59	0.41	1.39	0.22	0.50	--	--	2.11	0.79	0.01	0.80	llita

Tabla IV.19. Microanálisis mediante TEM: Interestratificados R1 llita-Esmectita.

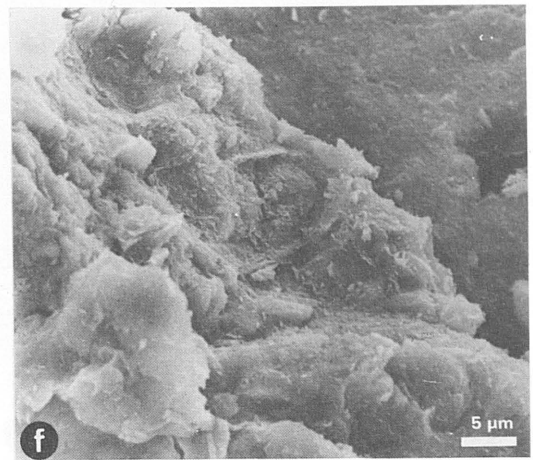
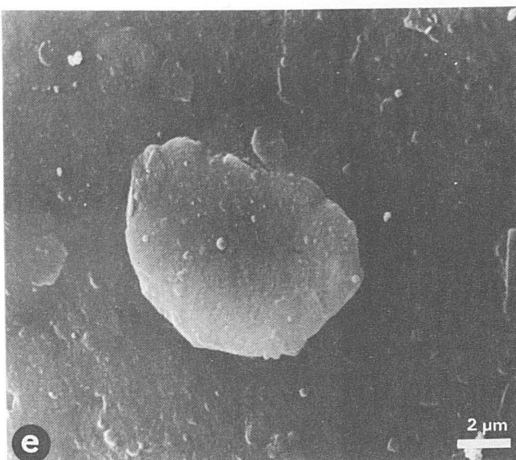
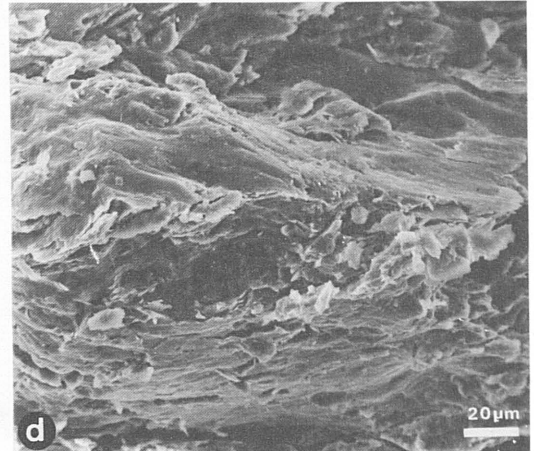
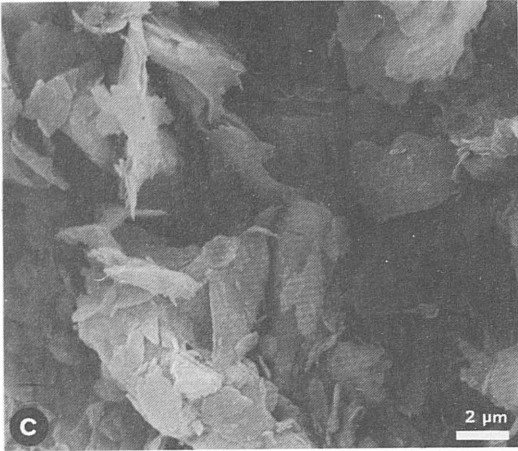
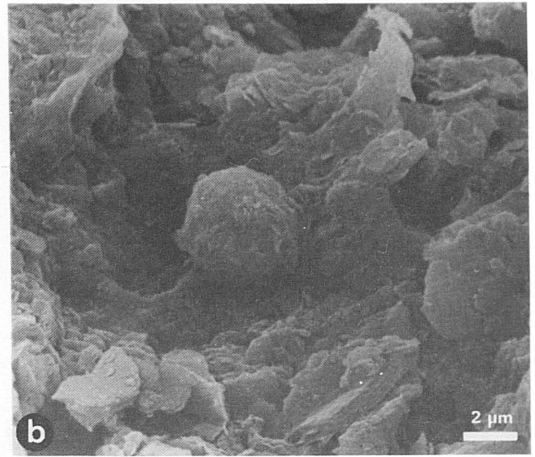
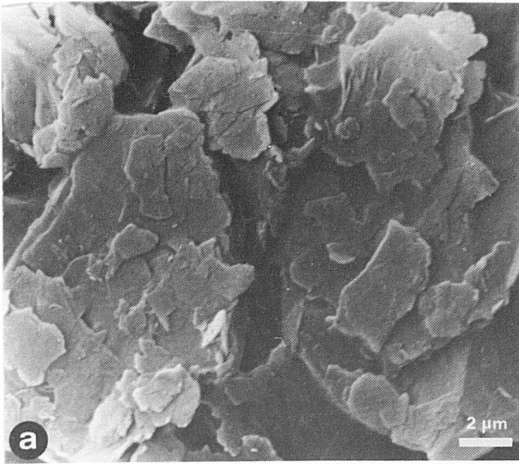
MUESTRA	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	Mn	ΣOct.	K	Ca	ΣInt.
B-8	3.61	0.39	1.59	0.16	0.39	--	--	2.14	0.53	--	0.53
B-9	3.48	0.52	1.65	0.22	0.29	--	--	2.16	0.42	0.06	0.48
B-10K/T											
a	3.85	0.15	1.31	0.08	0.70	0.02	--	2.11	0.61	--	0.61
b	3.53	0.47	1.51	0.12	0.56	0.05	--	2.24	0.43	0.03	0.46
c	3.54	0.46	1.31	0.17	0.57	--	0.01	2.06	0.39	0.04	0.43
d	3.46	0.54	1.20	0.20	0.57	0.04	--	2.01	0.57	0.07	0.64
B-11	3.56	0.44	1.00	0.21	0.97	--	0.01	2.19	0.43	0.07	0.50
B-16	3.54	0.46	1.10	0.49	0.81	--	--	2.40	0.39	0.08	0.47



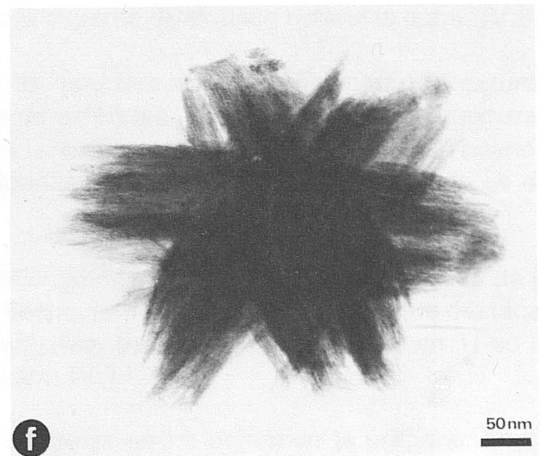
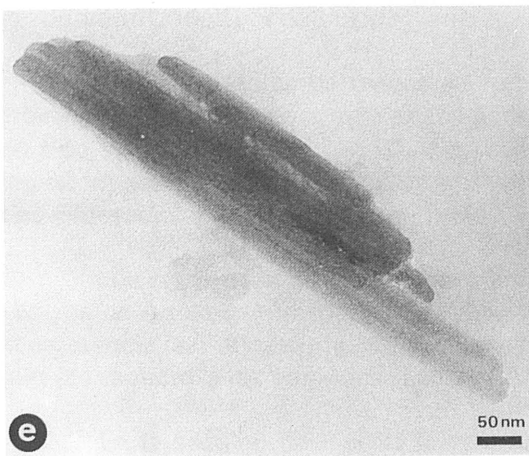
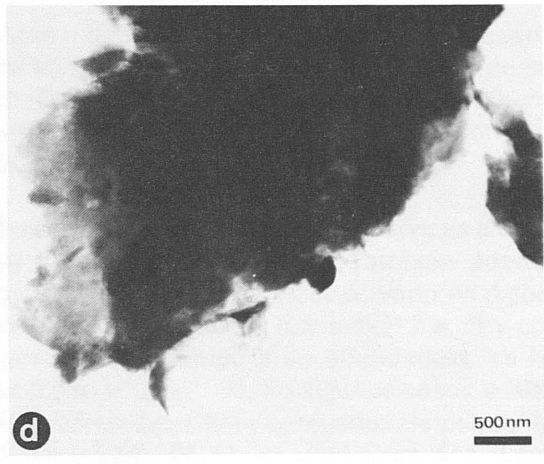
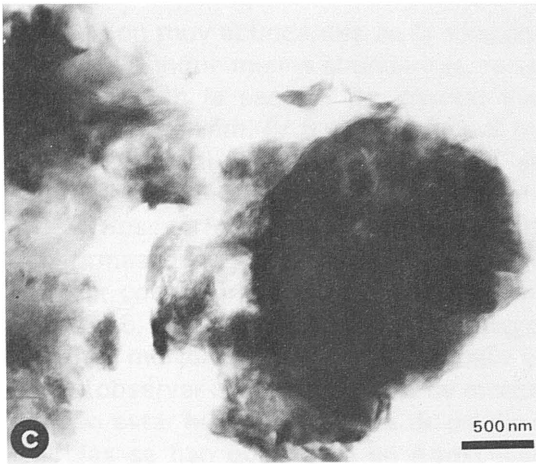
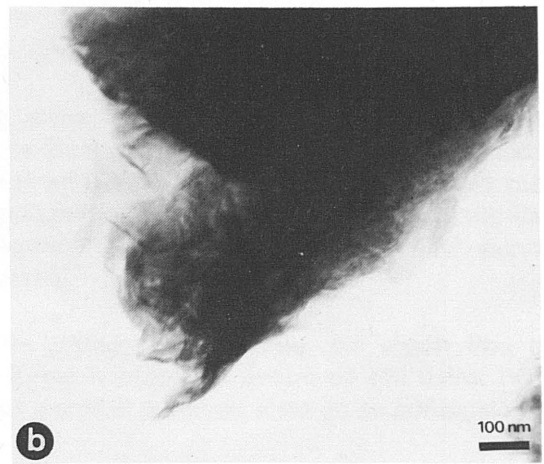
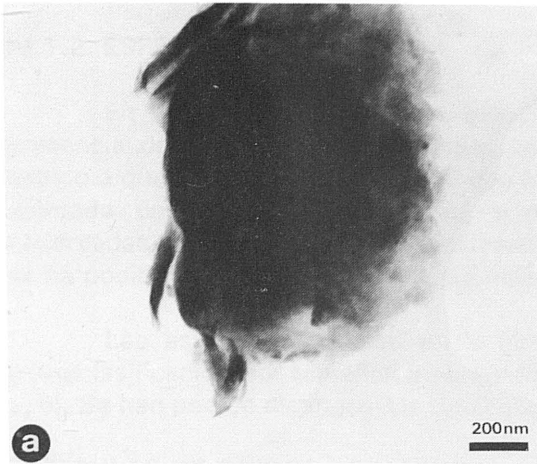
Lám. IV.1. Microfotografías de SEM. Cristales de yeso en el tránsito K/T: a) Caravaca, b) Zumaya. c) Barita en la lámina de sedimento del tránsito en Agost. d) Diatomeas en muestras terciarias de Monte Urko. e y f) Detalles de los cristales de pirita a techo del Maastrichtiense en Hendaya.



Lám. IV.2. Aspecto general de los minerales de la arcilla (SEM) en la lámina de sedimento del tránsito K/T. Esmeectitas: a) Agost, b) y c): Caravaca. Ialitas: d) Monte Urko, e) y f): Sopelana.



Lám. IV.3. Aspecto general de los minerales de la arcilla (SEM) en la Cuenca Vasco-Cantábrica. Iltas: tránsito K/T en Zumaya (a, b) y Hendaya (c). d) Techo del Maastrichtiense en Hendaya. El tránsito K/T en Biarritz: caolinita (e), illita (f).



Lám. IV.4. Microfotografías de TEM. Esmeclitas en el límite K/T: Agost (a, b), Caravaca (c, d). e) Paligorskita en el Terciario basal en Caravaca. f) Oxidos de hierro en el límite K/T en Monte Urko.

IV.1.2. ESFERULAS

En todas los afloramientos estudiados, excepto en Hendaya, se ha detectado la presencia de esférulas. En las secuencias de la Cuenca Vasco-Cantábrica, posiblemente debido a que la lámina de sedimento que marca el tránsito K/T aparece peor expuesta y más afectada por problemas tectónicos y de recristalización, la abundancia de esférulas observadas es menor que en las secciones de Agost y Caravaca (Cordilleras Béticas), donde se ha podido llevar a cabo un estudio más detallado.

Las esférulas aparecen en la lámina de sedimento del límite, sin ningún tipo de granoclasificación por tamaños y repartidas de forma homogénea dentro de ella (Lám. IV.5, a, b). Se han podido distinguir los siguientes tipos desde el punto de vista de su composición:

ESFERULAS DE OXIDOS DE HIERRO

Son muy abundantes en la sección de Agost, donde son visibles incluso en muestra de mano. Aunque menos abundantes, responden también a esta composición algunas de las observadas en la sección de Biarritz. Sus tamaños suelen oscilar entre 100 y 500 μm (Lám. IV.5, d-f; Lám. IV.6 y Lám. IV.7), si bien también se han detectado tamaños por encima (hasta 1000 μm) y por debajo (hasta 20 μm) de este rango (Lám. IV.5, c).

Sus morfologías son, por lo general, globulosas desde perfectamente esféricas a otras con formas de gota (Lám. IV.5, c-f) o incluso formas más irregulares. También pueden aparecer como agregados de pequeñas esférulas. Como esferas se han observado en Agost (Lám. IV.6, i,k; Lám. IV.7, c, f, k), Zumaya (Lám. IV.12, d) y Biarritz (Lám. IV.12 e, f) y con diferente morfología se han encontrado en Agost donde, debido a su abundancia, se ha podido observar una amplia gama de morfologías (Lám. IV.6 y IV.7). En algunos casos suelen también estar huecas y rellenas de calcita de reprecipitación. Como agregados de pequeñas esférulas se han observado en Agost (Lám. IV.10 y Lám. IV.11, a) y en Caravaca (Lám. IV.11, b-e). En algunos casos es frecuente la presencia de cristales octaédricos pseudomorfizados por óxidos de hierro tapizando la superficie de algunas esférulas (Lám. IV.9).

En las esférulas de óxidos de hierro no es muy frecuente la existencia de texturas internas. Sí se han observado en los agregados de esférulas, los cuales presentan texturas de tipo framboidal (Lám. IV.10, c-e; Lám. IV.11, c-e). En las otras morfologías, cuando muestran textura interna como es el caso de algunas de las esférulas de Agost, ésta es de tipo fibroradial y dendrítico (Lám. IV.8).

Los resultados de los análisis mediante Microsonda Electrónica de las esférulas de la sección de Agost se resumen en la Tabla IV.20. Respecto a su composición hay que destacar la existencia, en el caso de los agregados de esférulas, de un mayor contenido en Ti en la matriz respecto a las esférulas (Lám. IV.10, e; Lám. IV.11, a).

En la sección de Biarritz la escasez de esférulas no ha permitido la preparación de láminas delgado-pulidas para su estudio mediante Microsonda Electrónica, aunque de su análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido se deduce una composición, en general, similar a la expresada en la Tabla IV.20. En algunos de los puntos analizados, la composición también se aproxima a una de tipo nontronítico.

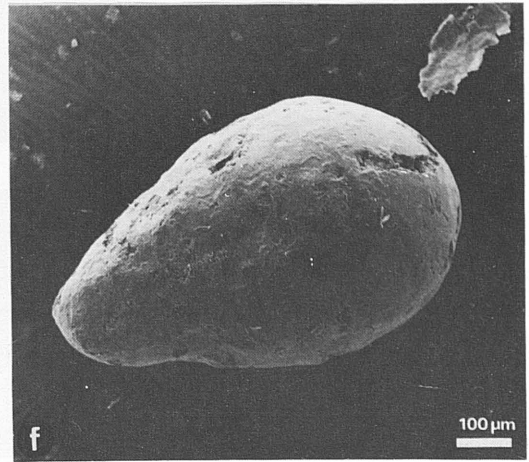
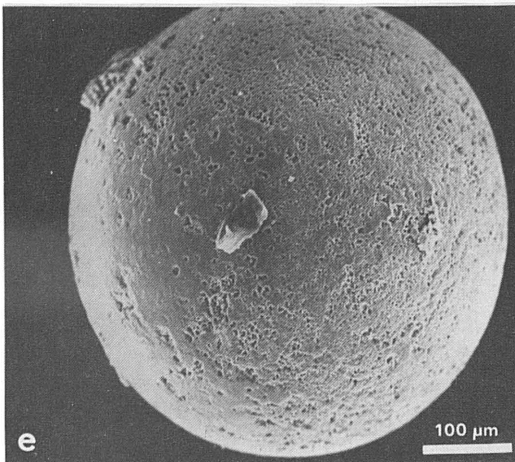
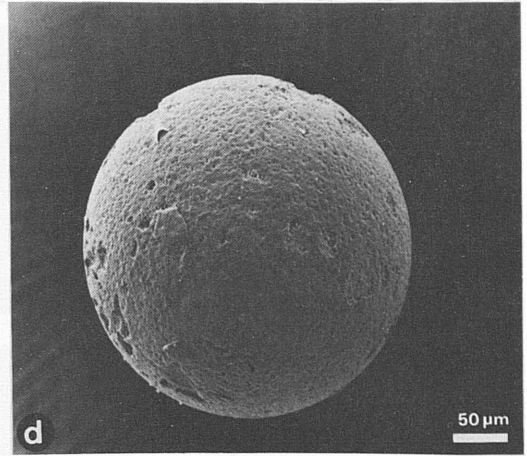
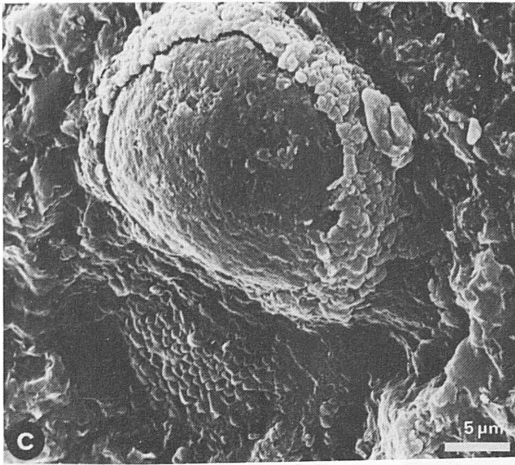
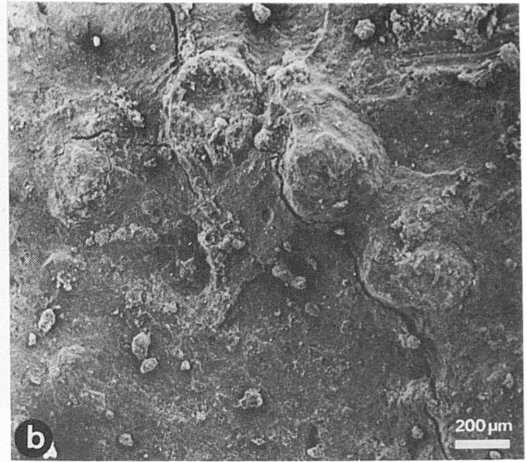
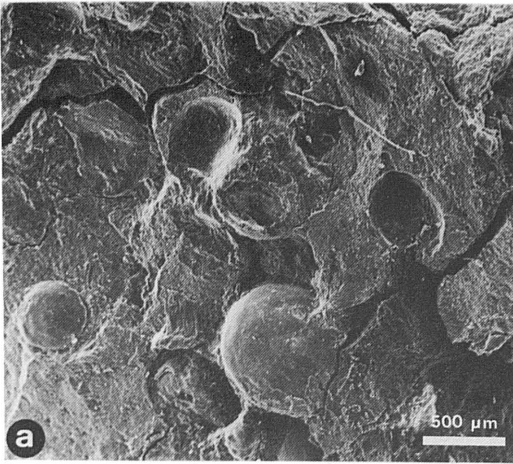
En Monte Urko y Sopelana también se han analizado mediante SEM, algunas esférulas o al menos algunas partes de ellas, encontrándose una composición arcillosa de tipo nontronítico con una mezcla de óxidos de hierro (Lám. IV.12 a, b), correspondiente a esférulas en un estado avanzado de alteración.

Como resumen, a continuación se recogen las características más significativas de este tipo de esférulas:

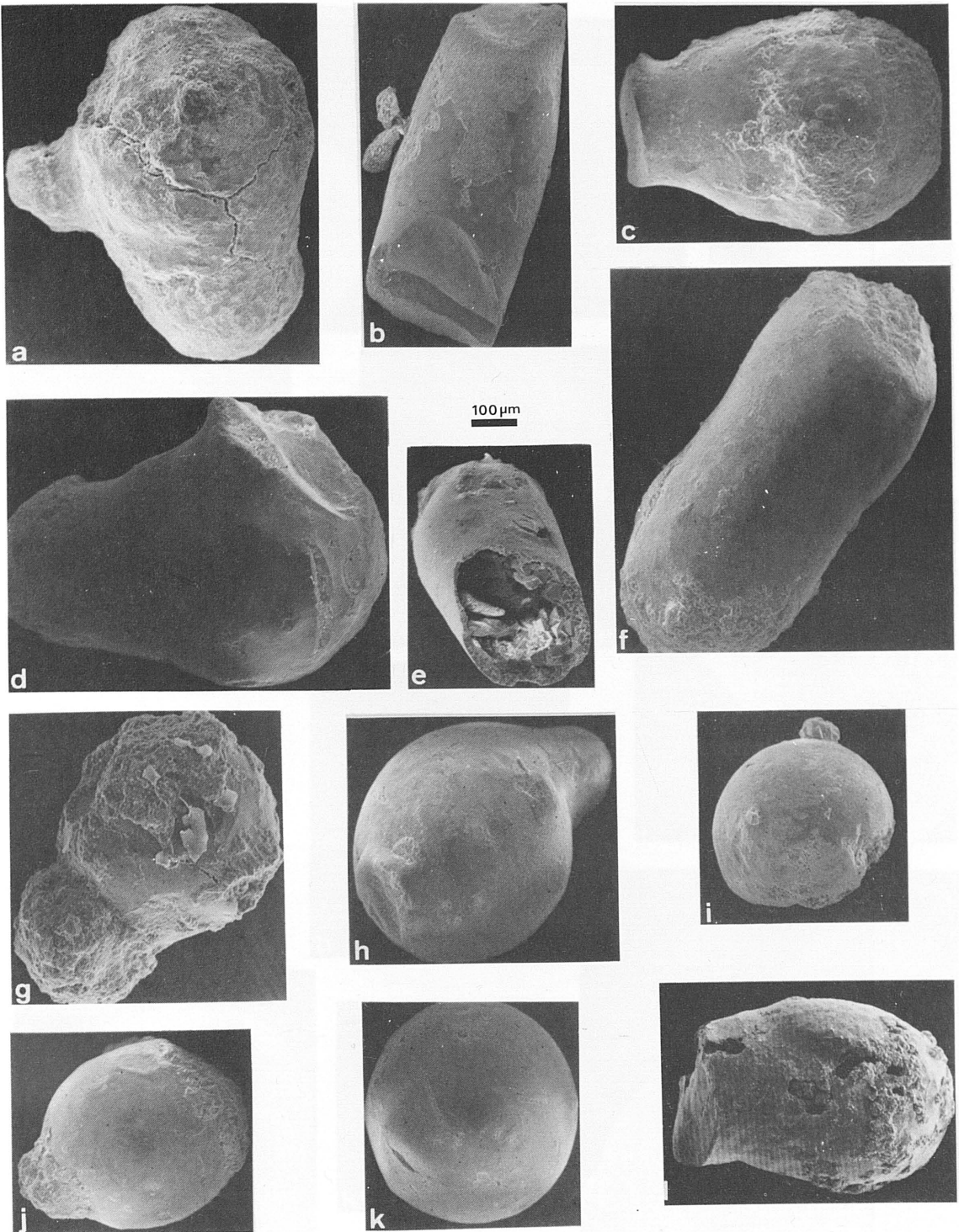
SECCION	MORFOLOGIA	TEXTURA	COMPOSICION
Agost	esferas, gotas, irregulares, agregados	fibroso radiada, dendrítica, frambooidal	Ver Tabla IV.20
Caravaca	agregados	frambooidal	Fe mayoritario con trazas de Ti, Cr, Ni Zn, Cu.
Sopelana	esferas	no se observa	nontronita y óxidos de Fe.
Monte Urko	esferas	no se observa	nontronita y óxidos de Fe.
Biarritz	esferas	no se observa	Fe mayoritario con trazas de Ti, Cr, Ni o nontronita

ESFERULAS DE PIRITA

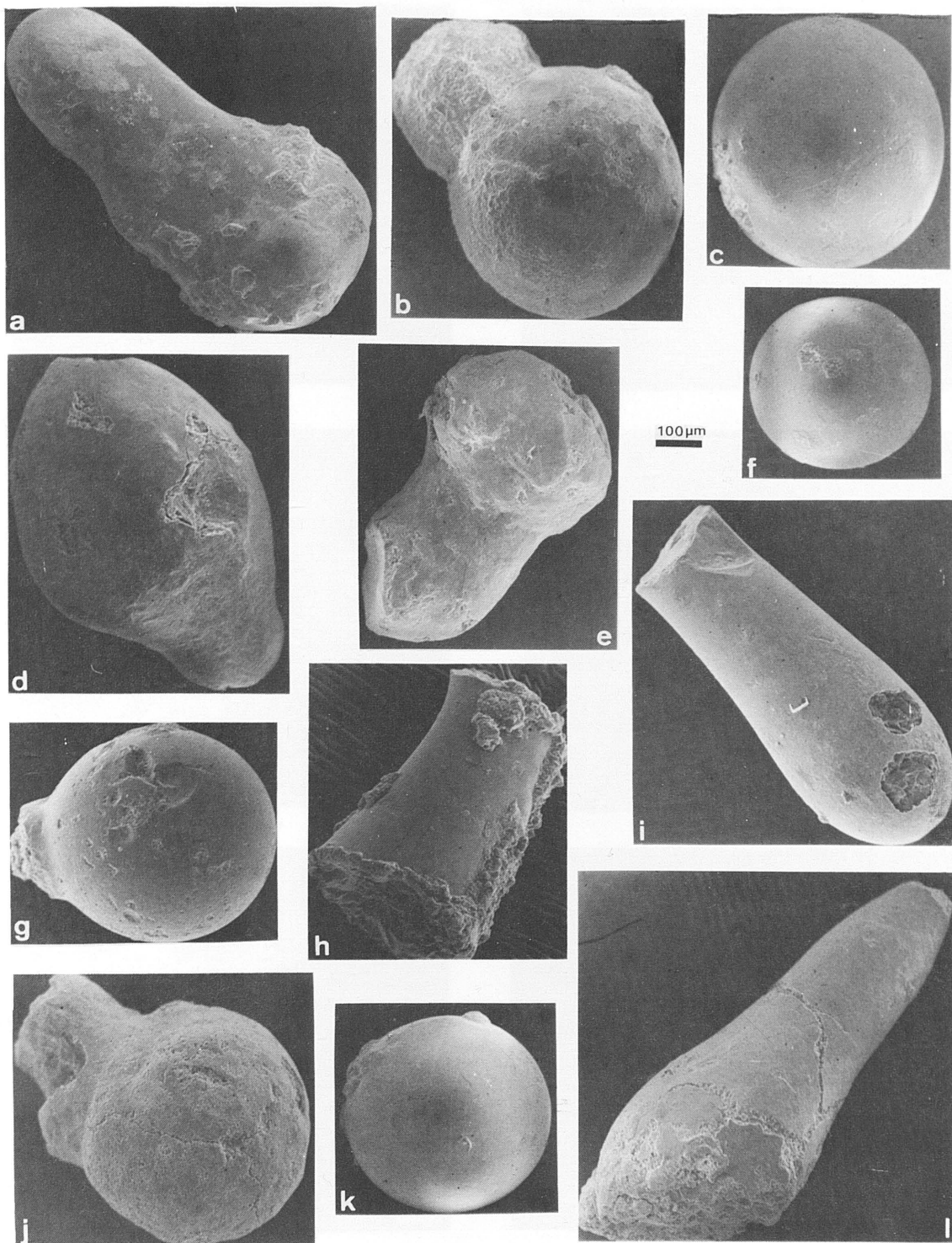
En Zumaya se han encontrado esférulas compuestas de pirita rica en As, las cuales presentan morfologías esféricas (Lám IV.12, d). Como elementos químicos en traza se han detectado los siguientes: Ti, Ni, Zn y Cu.



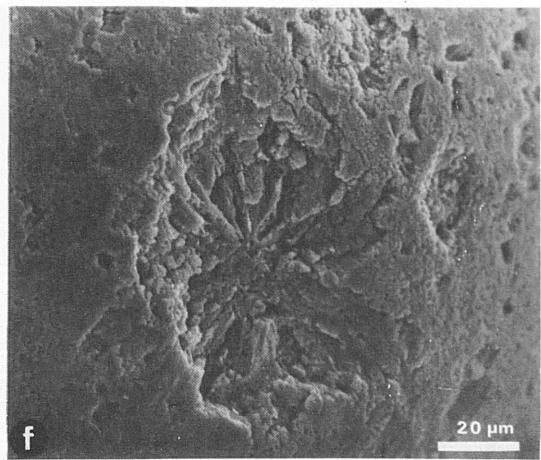
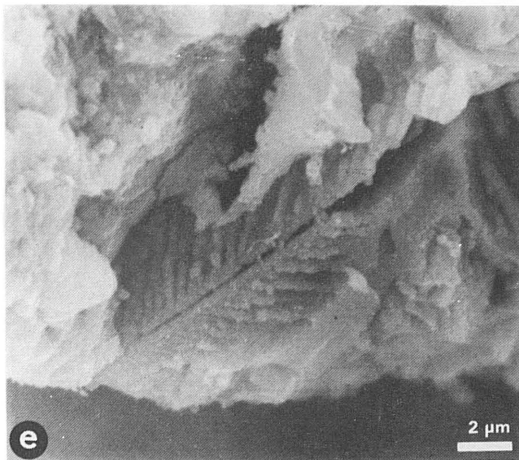
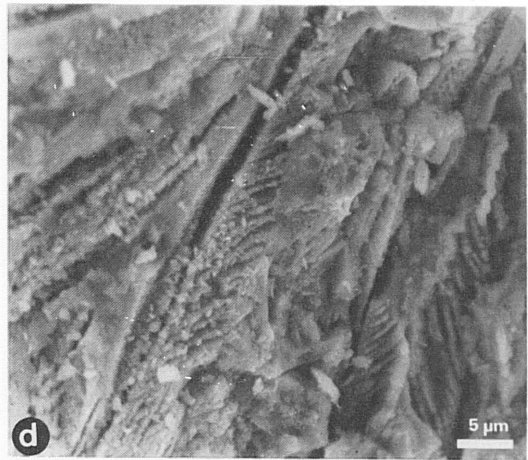
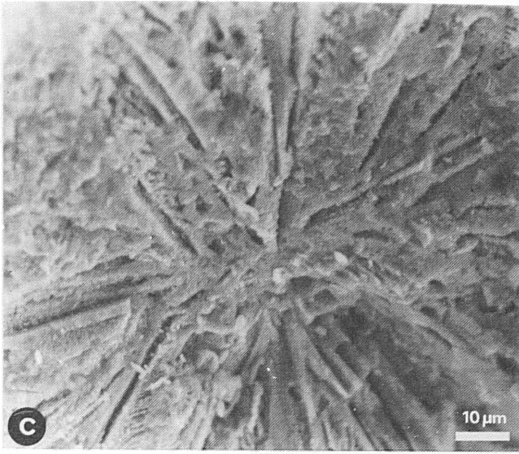
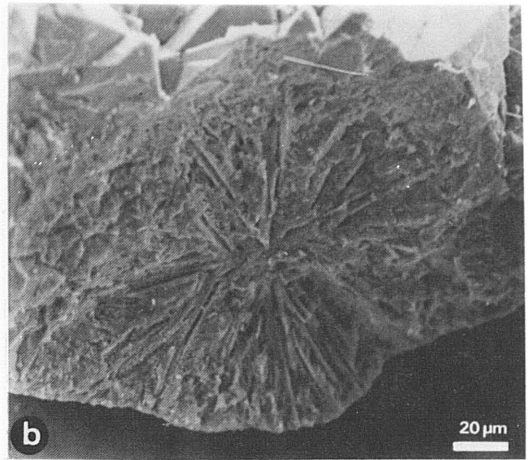
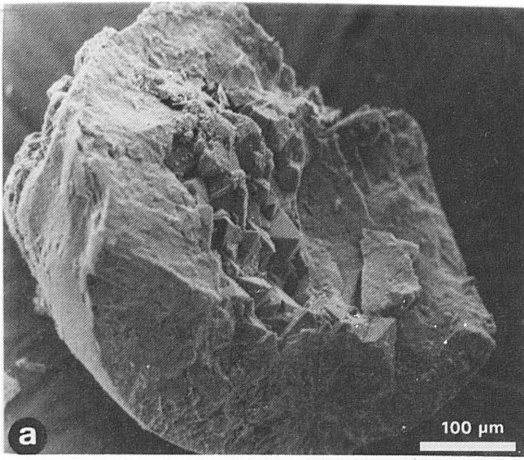
Lám. IV.5. Microfotografías de SEM. Aspecto general de las esférulas en la lámina de sedimento del tránsito K/T en Agost (a) y en Caravaca (b). Tamaño y morfologías de las esférulas del K/T en Agost: esférica (c, d, e), en forma de gota (f).



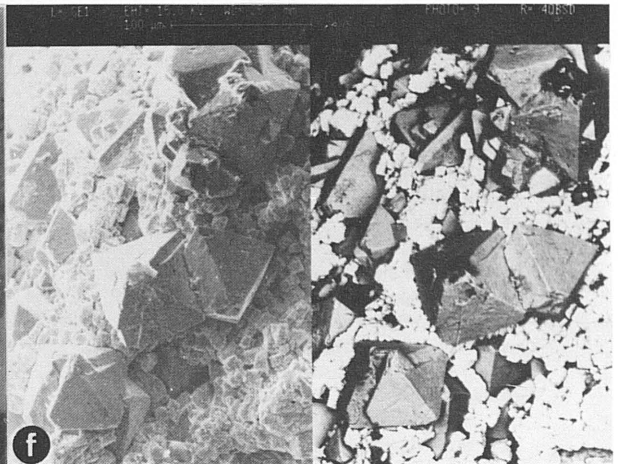
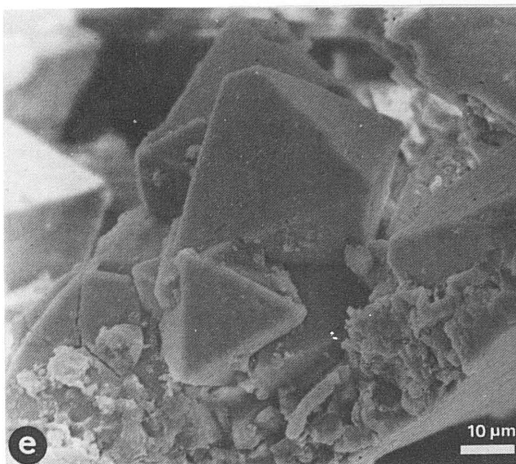
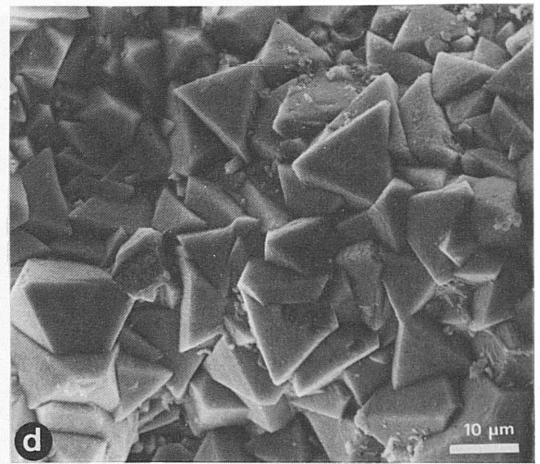
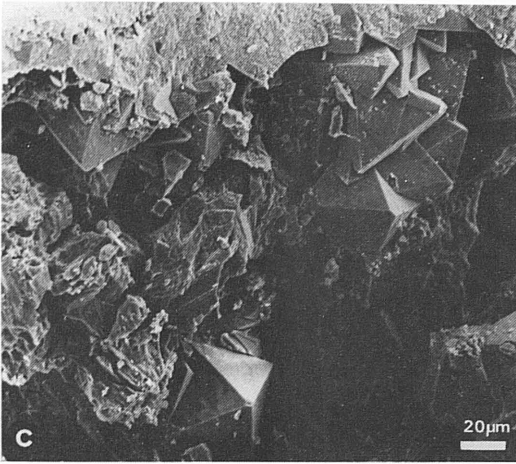
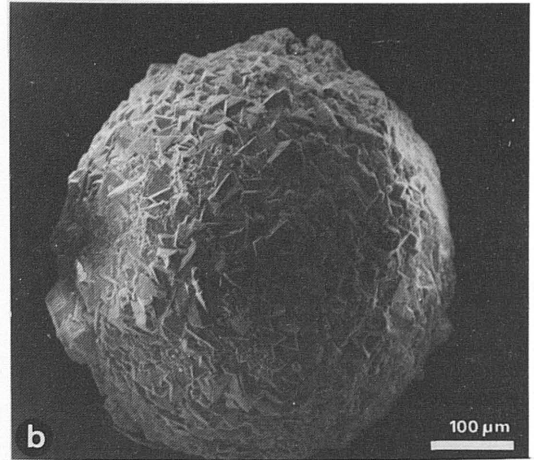
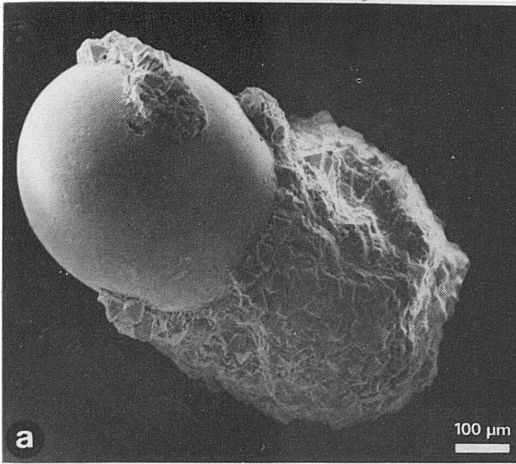
Lám. IV.6. Microfotografías de SEM. Tipos de morfología de las esférulas de óxidos de hierro del tránsito K/T en Agost. Esféricas (i, k), columnares (b, f), en forma de gota (a, c, d, e, j, l), en forma de calabaza (g, h).



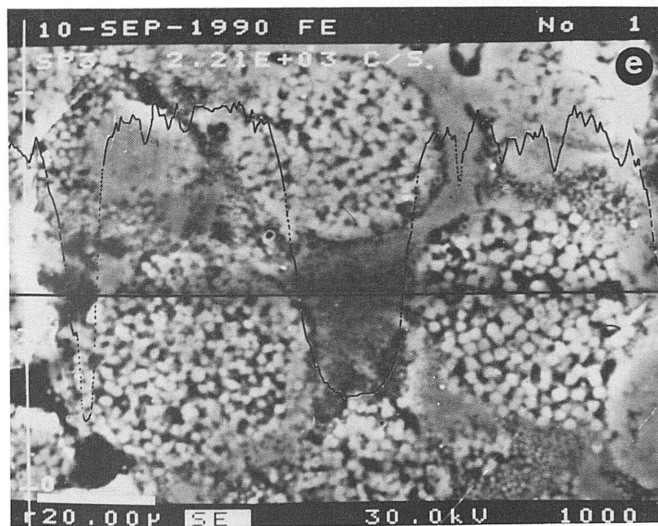
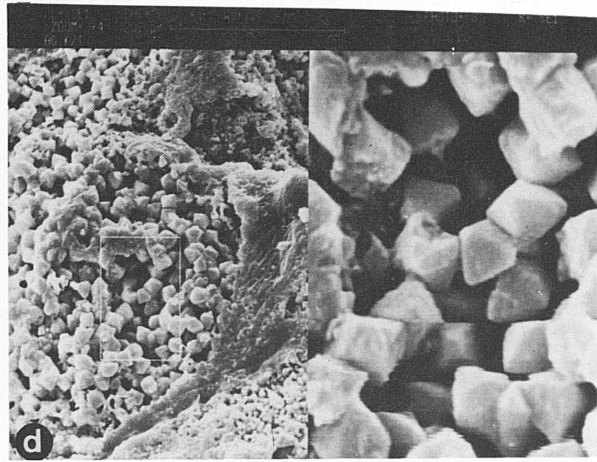
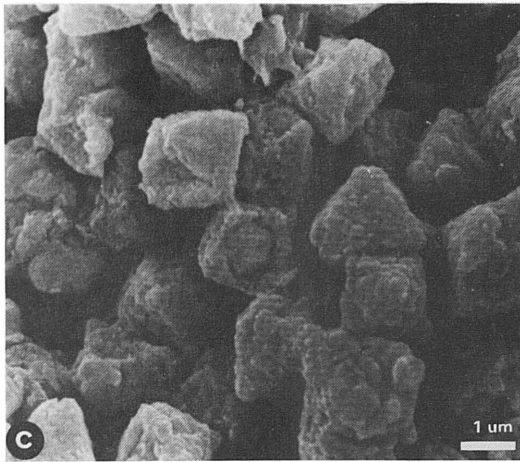
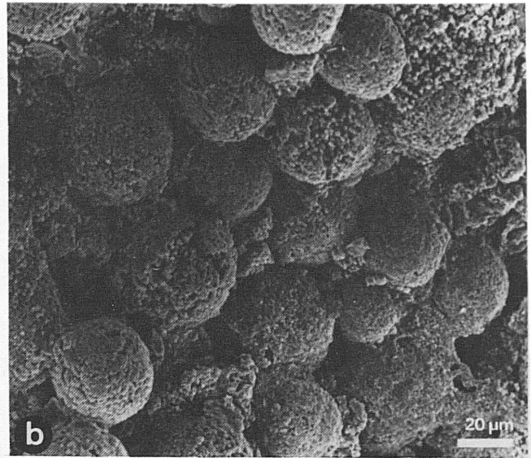
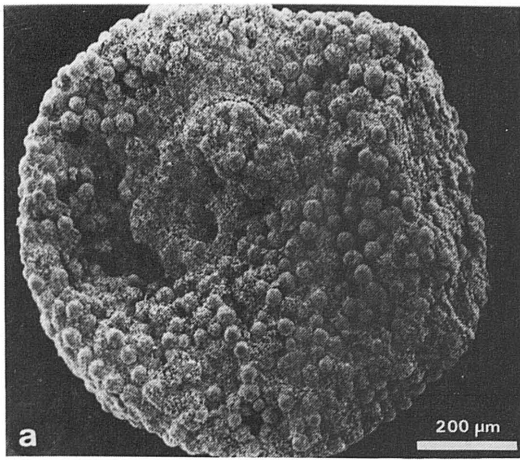
Lám. IV.7. Microfotografías de SEM. Tipos de morfología (continuación). Esféricas (c, f, k), columnar (h), en forma de gota (a, d, e, g, i, l), en forma de calabaza (b, j).



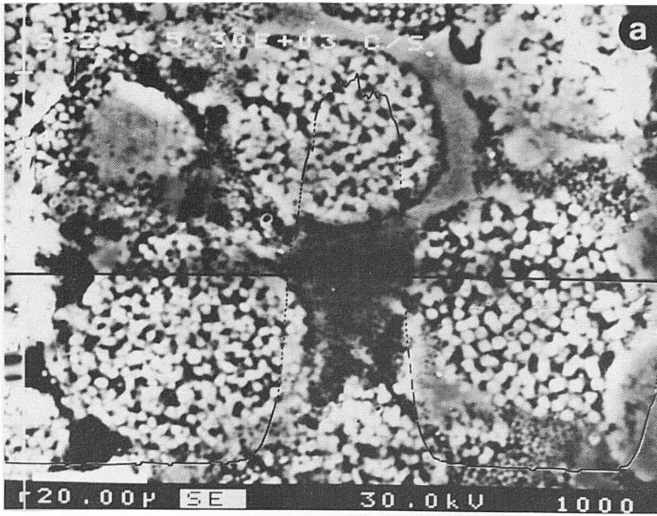
Lám. IV.8. Texturas fibroso radiadas (a, b, c, f) y dendríticas (d, e) en las esférulas de óxidos de hierro del límite K/T en Agost.



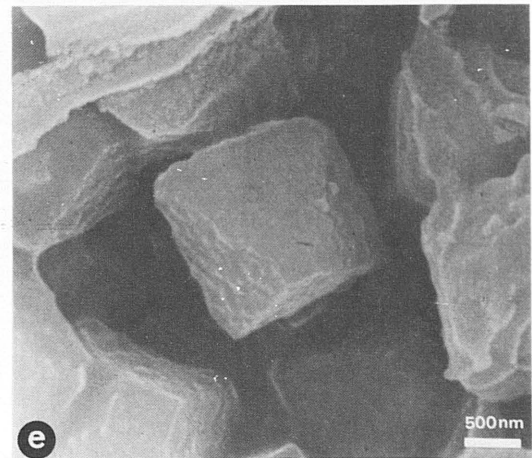
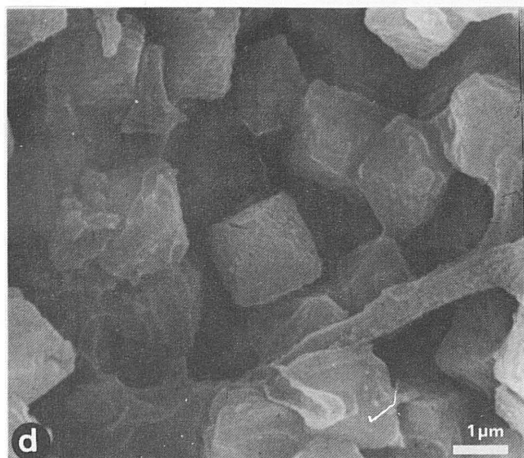
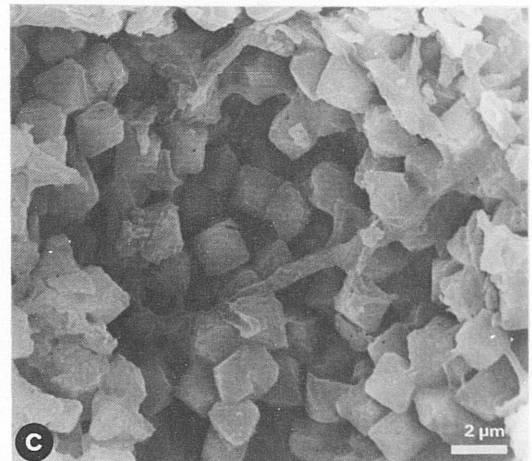
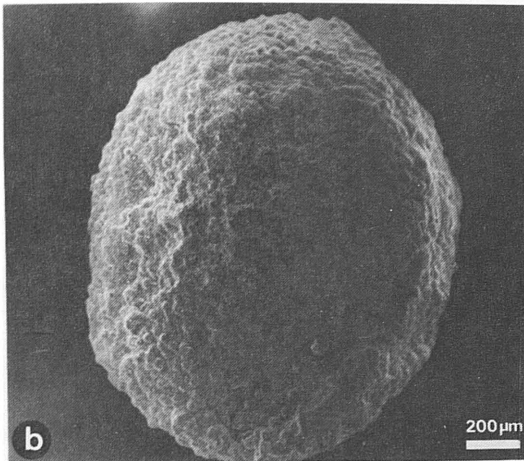
Lám. IV.9. Microfotografías de SEM. a, b) Cristales octaédricos de pirita, pseudomorfizados por óxidos de hierro, tapizando la superficie de algunas esférulas del límite K/T en Agost. c-e) Detalle de las morfologías octaédricas. f) Imagen de electrones secundarios y retrodispersados de los cristales octaédricos.

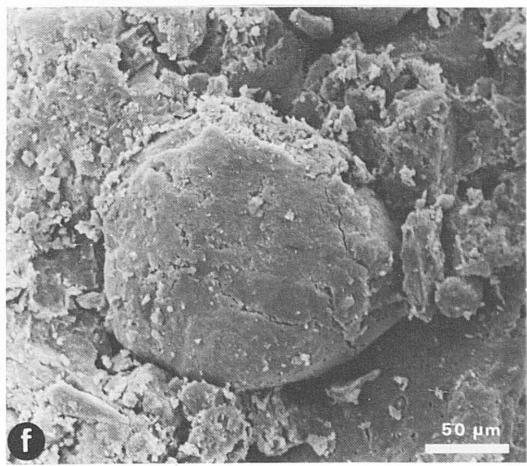
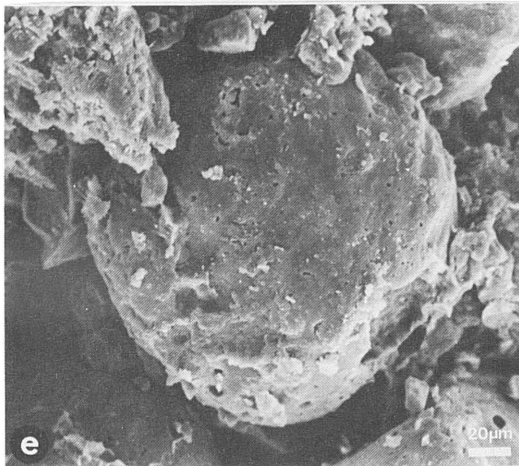
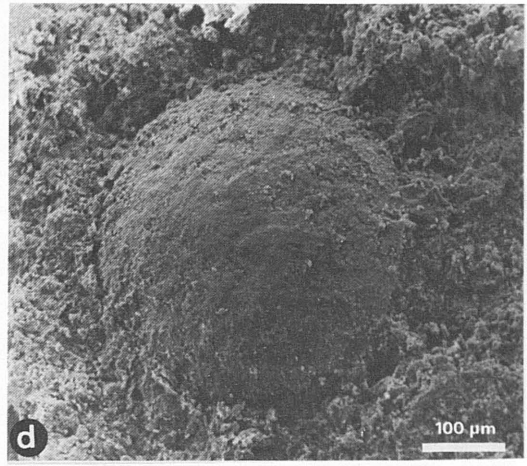
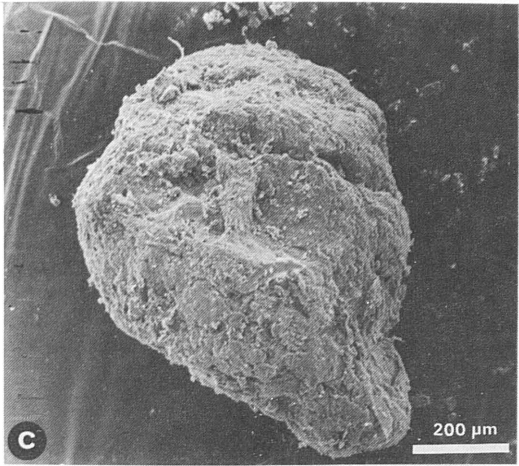
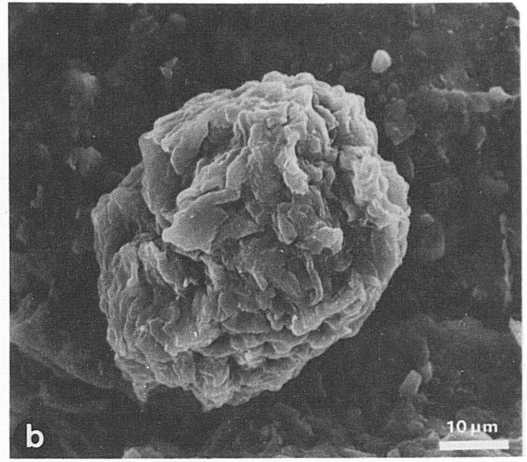
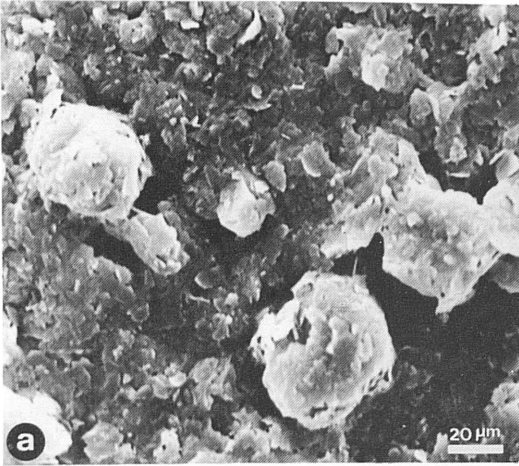


Lám. IV.10. Microfotografías de SEM. a) Agregado de esférulas de óxidos de hierro del límite K/T en Agust. b, c) Detalle de los agregados de esférulas. d) Detalle de otro de los agregados de esférulas mostrando la textura framboidal. Microfotografía de EPMA: e) Detalle de los framboides mostrando su enriquecimiento en Fe respecto a la matriz.



Lám. IV.11. Microfotografía de EPMA: a) Detalle de los framboides que constituyen los agregados de esférulas en el límite K/T en Agost mostrando el enriquecimiento en Ti de la matriz. Microfotografías de SEM: b) Agregado de esférulas en el límite K/T en Caravaca. c-e) Detalle textural de estos agregados.





Lám. IV.12. Microfotografías de SEM de esférulas del tránsito K/T en secciones de la cuenca Vasco-Cantábrica. Nontroníticas: a) Monte Urko, b) Sopolana. De feldespato potásico: c) Sopolana. De Pirita: d) Zumaya. De óxidos de hierro y arcillas: e, f) Biarritz.

Tabla IV.20. Datos microanalíticos de las esférulas de óxidos de Fe de la sección de Agust. (Los análisis de los puntos 1 a 5 corresponden a Microscopía Electrónica de Barrido y el resto a Microsonda Electrónica).

	1	2	3	4	5		6	7B	7I	7N	8	9B	9I
SiO ₂	5.09	3.29	4.43	3.20	14.51	SiO ₂	3.61	3.49	3.33	3.44	8.15	3.18	3.23
TiO ₂	7.39	0.16	-	0.05	0.54	TiO ₂	0.02	0.01	0.02	-	1.43	0.15	0.01
Al ₂ O ₃	0.24	-	0.40	0.16	4.26	Al ₂ O ₃	0.16	0.11	0.09	0.06	0.62	0.09	0.06
Fe ₂ O ₃	64.37	77.86	74.45	76.44	53.48	FeO	83.62	83.88	83.92	84.86	75.57	81.73	81.19
MnO	-	-	-	-	-	MnO	-	-	0.01	0.03	0.02	-	-
MgO	1.05	0.89	0.88	1.07	0.53	MgO	0.75	0.76	0.66	0.68	0.53	0.66	0.76
CaO	0.54	0.40	0.45	0.13	0.29	CaO	0.35	0.34	0.35	0.34	0.75	0.27	0.30
Na ₂ O	0.26	0.62	0.29	0.72	0.49	Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	-	0.03	-	-
K ₂ O	0.02	0.01	0.01	-	2.27	ZnO	0.20	0.21	0.24	0.15	0.40	0.11	0.21
Cr ₂ O ₃	0.01	0.12	-	0.05	0.02	NiO	0.42	0.24	0.24	0.30	0.15	-	0.49
ZnO	0.65	0.33	0.68	0.23	0.56	CoO	0.10	0.10	0.14	0.06	0.11	0.09	0.09
SO ₃	0.27	0.70	0.43	0.22	1.13								
PbO	0.15	0.07	-	-	0.25								
Total	80.05	84.45	85.02	82.27	78.33	Total	89.26	89.15	89.02	90.01	88.77	86.79	86.36
	9I	9N	10B	10I	10N	11B	11B	11B	11B	11I	11N	11N	11N
SiO ₂	3.91	3.29	3.16	3.20	3.10	2.89	3.63	4.09	3.65	3.27	3.12	3.32	3.42
TiO ₂	-	-	0.05	-	-	0.75	0.09	-	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	0.10	-	0.13	0.09	0.05	0.31	0.34	0.30	0.25	0.06	0.03	0.04	0.04
Fe ₂ O ₃	79.45	83.24	81.74	84.73	82.52	79.87	80.73	79.04	81.49	82.98	83.24	84.42	82.72
MnO	-	-	0.01	0.01	-	0.02	-	-	-	0.02	-	-	-
MgO	0.66	0.07	0.77	0.51	0.76	0.69	0.72	0.78	0.68	0.69	0.79	0.79	0.69
CaO	0.42	0.34	0.29	0.34	0.30	0.26	0.39	0.41	0.38	0.28	0.31	0.29	0.32
Cr ₂ O ₃	0.06	0.02	0.02	-	0.03	0.01	0.03	0.01	-	-	-	-	-
ZnO	0.42	0.19	0.33	0.14	0.24	0.23	0.25	0.30	0.25	0.22	0.23	0.19	0.17
NiO	0.96	0.81	0.45	0.21	0.28	0.62	0.66	0.75	0.85	0.42	0.36	0.23	0.21
CoO	0.13	0.13	0.13	0.06	0.07	0.19	0.10	0.10	0.19	0.15	0.09	0.07	0.09
Total	86.00	88.09	87.08	89.26	87.37	85.83	86.92	85.80	87.75	88.10	88.18	87.39	87.69
	12	13B	13B	13B	15	16	17	18B	18N	19	20	21	22
SiO ₂	3.31	5.08	3.38	3.15	3.30	5.01	2.99	2.98	2.50	3.87	3.37	4.23	4.06
TiO ₂	0.09	0.51	0.42	0.56	0.78	0.06	0.02	-	0.02	1.07	0.02	0.25	0.82
Al ₂ O ₃	0.75	1.57	0.23	0.77	0.75	0.53	0.19	0.14	0.01	1.14	1.37	0.68	0.85
Fe ₂ O ₃	75.58	71.41	76.78	76.30	76.92	77.59	82.11	82.24	80.29	74.77	77.05	73.86	75.43
MnO	0.01	-	-	-	0.03	-	-	-	0.02	-	-	-	-
MgO	0.62	0.65	0.68	0.60	0.51	0.66	0.70	0.62	0.80	0.57	0.58	0.55	0.57
Cr ₂ O ₃	0.01	0.04	0.02	-	-	0.01	-	0.02	-	-	0.03	-	0.02
ZnO	0.49	0.36	0.30	0.22	0.18	0.33	0.33	0.21	0.14	0.43	0.16	0.47	0.44
NiO	0.33	1.22	0.81	0.08	1.08	0.45	0.19	0.62	0.91	0.62	0.80	1.46	0.78
CoO	0.20	0.29	0.22	0.21	0.27	0.07	0.13	0.07	0.14	0.27	0.21	0.41	0.29
V ₂ O ₅	0.03	0.05	0.04	0.02	0.02	0.14	-	0.03	0.03	0.01	-	0.02	0.01
Total	81.42	81.17	82.88	82.92	83.85	84.86	86.66	86.61	84.86	82.74	83.57	81.92	83.26

B: corresponde a análisis en puntos de borde de las esférulas; I: puntos intermedios; N: puntos del núcleo. Los puntos 6 a 11 y 12 a 22 corresponden a diferentes rutinas de análisis.

ESFERULAS DE FELDESPATO POTASICO

Son muy abundantes en la sección de Caravaca (Lindinger, en 1988, cita una abundancia de 50 a 300 esférulas por cm^3), y abundantes en Agost. Se han observado más ocasionalmente en Sopelana; en concreto, en la muestra SO-13 situada a 8 cm por encima del límite K/T (Lám. IV.12, c).

Sus tamaños, como en las esférulas de óxidos de Fe, oscilan entre 100 y 500 μm y, menos frecuentemente, sus dimensiones son diferentes a este rango.

Sus morfologías son globulosas, bien esféricas o con formas de gotas (Lám. IV.13; Lám. IV.14 y Lám. IV.12, c).

Tabla. IV.21. Composición de las esférulas de feldespato potásico en las secciones de Caravaca (CA) y Agost (A) obtenida a partir del análisis mediante Microsonda Electrónica.

	CA	CA	CA	CA	CA	CA	CA	CA	CA	CA
SiO ₂	65.45	64.94	65.17	64.60	65.07	64.87	65.16	65.10	65.10	63.96
TiO ₂	0.04	0.06	0.03	0.02	0.45	0.15	0.10	0.02	0.02	1.80
Al ₂ O ₃	18.32	18.21	18.75	17.90	18.03	18.12	18.27	18.24	18.21	17.96
FeO	0.07	0.03	0.15	0.06	0.06	0.23	0.14	0.08	0.06	0.10
MnO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.06	0.06
MgO	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
CaO	0.07	0.04	0.04	0.06	0.05	0.25	0.07	0.04	0.05	0.05
Na ₂ O	0.15	0.07	0.08	0.08	0.09	0.21	0.07	0.09	0.10	0.05
K ₂ O	15.00	15.53	15.58	15.55	15.28	15.21	15.81	15.42	15.90	15.38
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Total	99.12	98.89	99.81	98.29	99.02	99.05	99.62	99.09	99.50	99.35

Fórmulas ajustadas a 8 oxígenos

SiO ₂	3.02	3.02	3.00	3.02	3.02	3.01	3.01	3.02	3.01	2.97
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
Al ₂ O ₃	1.00	1.00	1.02	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	0.98
FeO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
K ₂ O	0.88	0.92	0.92	0.93	0.90	0.90	0.93	0.91	0.94	0.91
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	4.91	4.93	4.95	4.95	4.92	4.93	4.96	4.94	4.95	4.92

Presentan estructura porosa en la que cristales de hábito idiomorfo, o menos frecuentemente de aspecto acicular, (Lám. IV.16) se disponen de acuerdo con texturas fibroradiales y dendríticas (Lám. IV.15, a-f y IV.16, a-d).

Su composición corresponde a un feldespato potásico prácticamente puro. Los resultados de su análisis mediante Microsonda Electrónica se resumen en la Tabla IV.21.

Su caracterización estructural mediante difracción de rayos X indica que el feldespato es monoclinico con un índice de triclinicidad 0 ($\Delta = 0$) y una distribución Si:Al moderadamente ordenada, obteniéndose los siguientes parámetros estructurales calculados según el método de Kroll y Ribbe (1987): T_{1o} : 0.4072; T_{1m} : 0.4072; $2T_{2o}$: 0.1856. No se han observado diferencias en el cálculo de dichos parámetros mediante distintos métodos. Los parámetros cristalográficos afinados son los siguientes: a : 8.555 Å, b : 12.978 Å, c : 7.199 Å, α° : 0.1301 Å⁻¹, β° : 0.0771 Å⁻¹, γ° : 0.1545 Å⁻¹, β : 116.00°, β^* : 64.00° y el volumen = 718.45 Å³.

Tabla IV.21. (Continuación)

	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
SiO ₂	65.57	65.78	65.99	64.72	65.26	64.42	65.37	64.86	64.70	64.60	63.85
TiO ₂	0.08	0.12	0.10	0.48	0.15	0.32	0.07	0.19	0.35	0.14	1.48
Al ₂ O ₃	18.44	18.34	18.69	17.40	18.14	17.94	18.31	18.00	18.36	17.96	17.40
FeO	0.16	0.08	0.00	0.27	0.02	0.05	0.09	0.07	0.17	0.02	0.22
MnO	0.00	0.04	0.00	0.08	0.03	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.04	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03
CaO	0.05	0.04	0.10	0.05	0.05	0.33	0.02	0.04	0.06	0.04	0.08
Na ₂ O	0.15	0.06	0.18	0.10	0.06	0.10	0.07	0.10	0.04	0.07	0.19
K ₂ O	14.75	14.96	14.55	15.29	15.20	15.20	14.78	15.32	15.34	15.32	14.97
P ₂ O ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.04
Total	99.24	99.45	99.62	98.51	98.95	99.35	98.80	98.61	99.04	98.18	98.27

Fórmulas ajustadas a 8 oxígenos

SiO ₂	3.02	3.03	3.02	3.02	3.02	3.01	3.02	3.02	3.00	3.02	2.99
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05
Al ₂ O ₃	1.00	0.99	1.01	0.96	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.96
FeO	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
K ₂ O	0.87	0.88	0.85	0.91	0.90	0.91	0.87	0.91	0.91	0.91	0.90
P ₂ O ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	4.91	4.91	4.91	4.93	4.93	4.95	4.89	4.94	4.92	4.94	4.93

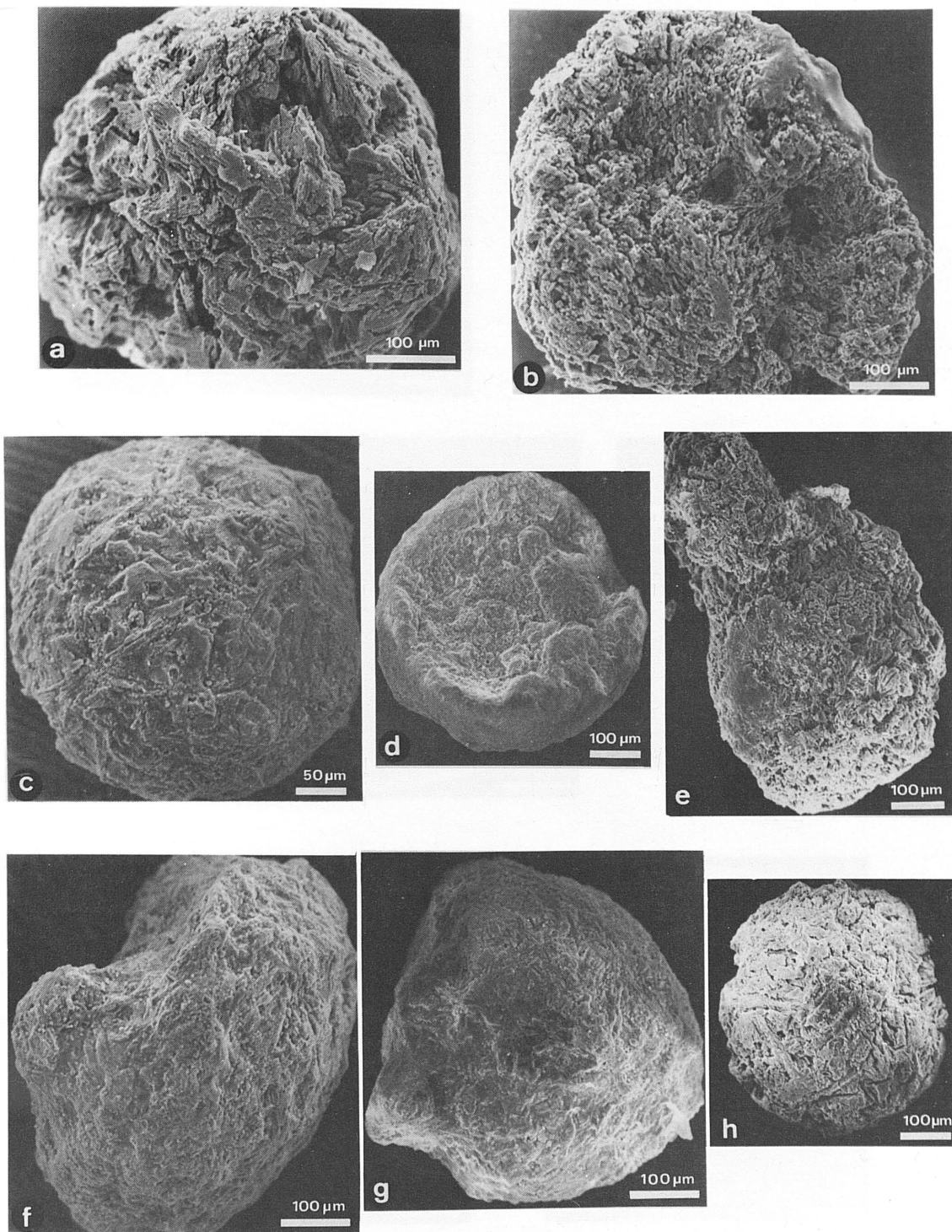
Uno de los resultados más interesantes obtenidos del estudio de este tipo de esférulas ha sido el hallazgo de núcleos cuya composición difiere del feldespato potásico (Lám. IV.17). Están compuestos de C y una mezcla de Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, Cr, S, Pb y Zn. Los resultados obtenidos de su análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microsonda Electrónica se recogen en las Tablas IV.22 y IV.23.

Tabla IV.22. Datos microanalíticos de diferentes núcleos en las esférulas de feldespato potásico de Caravaca obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

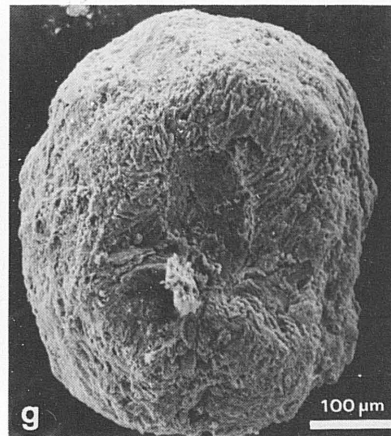
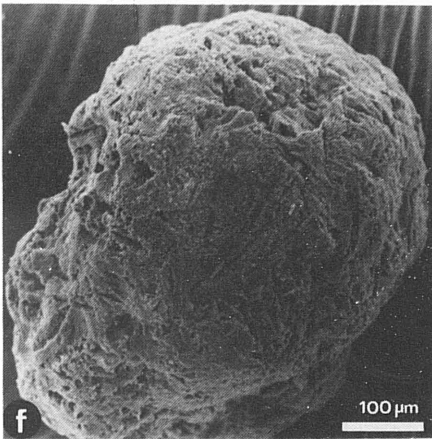
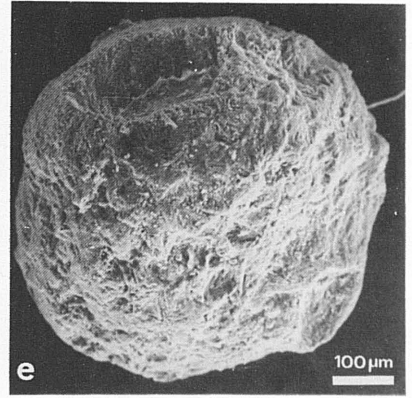
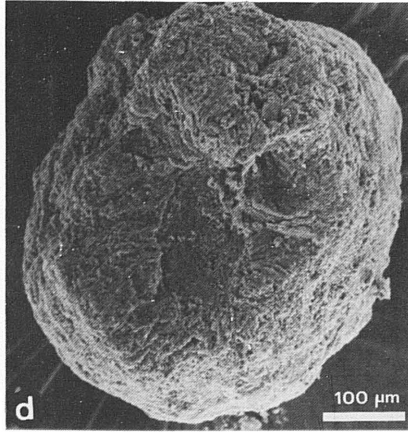
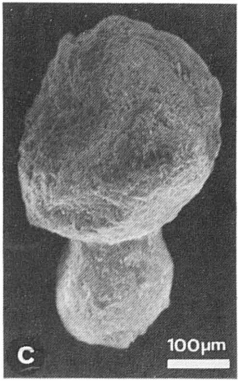
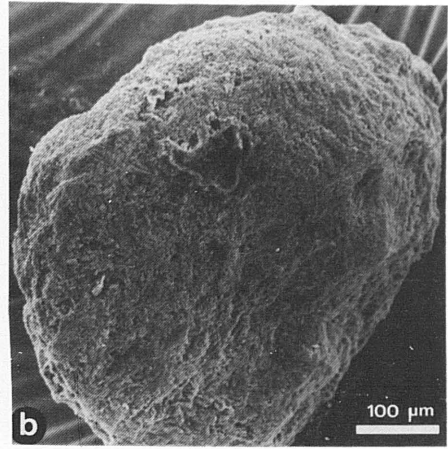
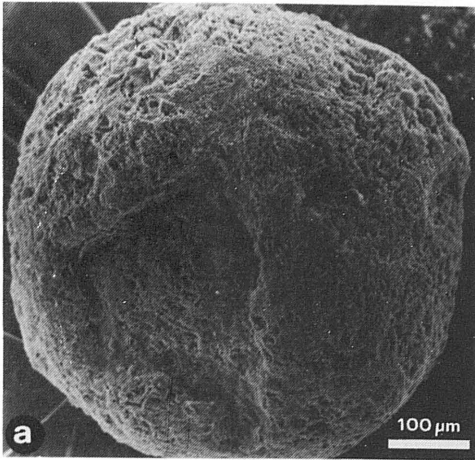
	1	2	3	4	5	6	7
Si	13.39	19.06	16.26	13.98	21.73	13.85	19.74
Ti	0.28	0.57	1.66	0.16	1.06	0.37	0.99
Al	1.79	3.73	3.02	2.03	4.20	2.19	3.41
Fe	4.89	4.45	6.47	4.83	4.01	5.08	4.94
Mn	0.02	0.02	--	0.09	0.05	0.02	--
Mg	1.96	1.57	2.54	2.00	1.57	2.23	1.86
Ca	1.01	0.74	1.08	0.91	0.79	1.16	1.19
Na	0.93	0.87	1.25	0.99	1.07	1.14	0.99
K	0.22	3.16	0.36	0.17	2.65	0.22	1.71
Cr	1.12	0.80	1.29	1.18	0.90	1.29	0.92
Zn	1.46	0.92	1.64	1.24	0.79	1.45	1.17
S	1.08	0.74	1.16	0.97	0.77	1.12	0.89
Pb	1.99	1.43	2.16	1.80	1.43	2.01	1.76
Total	30.14	37.70	38.89	30.35	41.02	32.13	39.57
C	70	65	60	70	60	65	60

	8	9	10	11	12	13	14
Si	15.38	13.28	14.68	16.02	6.98	2.76	1.04
Ti	0.22	0.16	0.26	0.65	0.19	0.10	0.01
Al	2.50	2.11	2.61	2.53	1.27	0.53	0.13
Fe	5.36	4.52	5.08	6.12	0.89	0.44	0.15
Mn	0.08	0.11	0.02	0.04	--	0.02	--
Mg	2.70	2.04	2.53	2.18	0.43	0.38	0.08
Ca	1.11	1.01	1.13	1.09	0.64	0.34	0.11
Na	1.60	0.96	1.16	1.12	0.51	0.34	0.05
K	0.78	0.18	0.31	0.75	1.05	0.15	0.15
Cr	1.58	1.25	1.03	1.77	0.09	0.09	0.03
Zn	1.48	0.90	1.55	1.82	0.08	0.24	--
S	1.26	1.01	1.09	1.01	0.34	0.15	0.08
Pb	2.65	2.23	2.27	2.07	0.12	0.32	0.16
Total	36.70	29.76	33.72	37.15	12.59	9.25	1.99
C	60	70	65	60	85	90	95

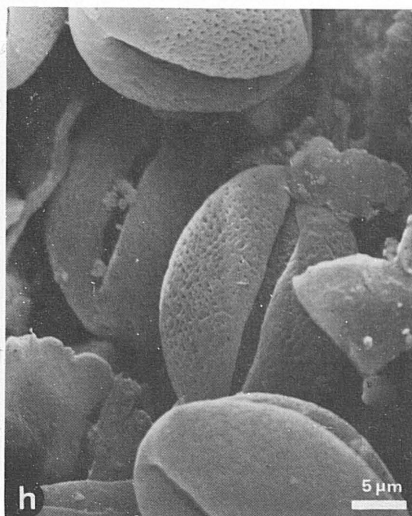
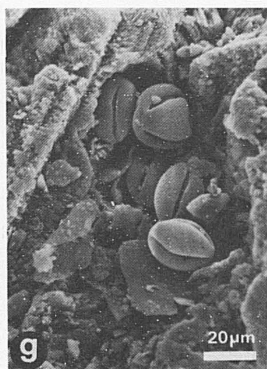
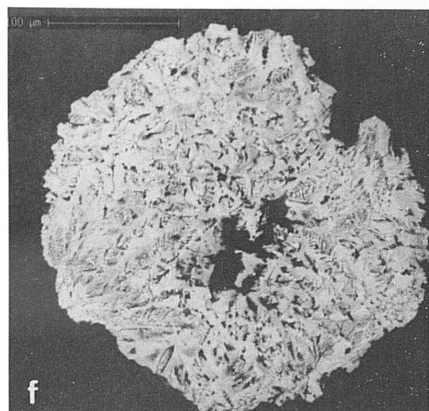
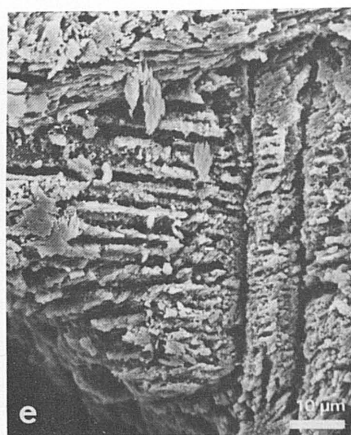
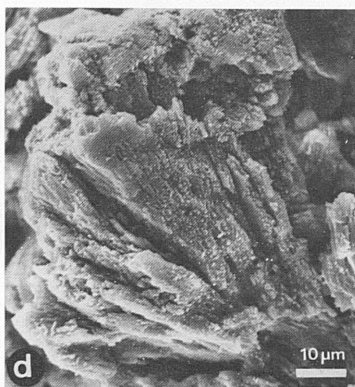
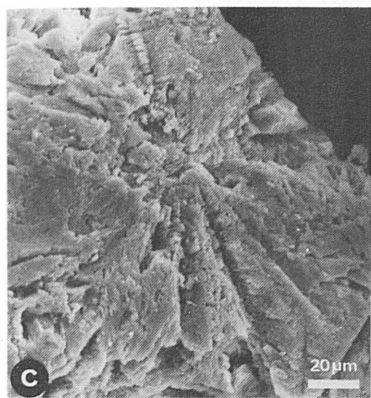
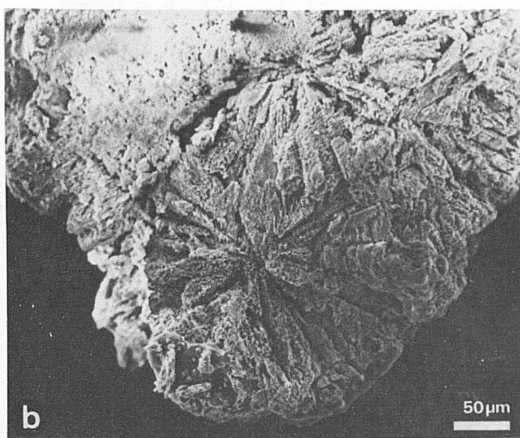
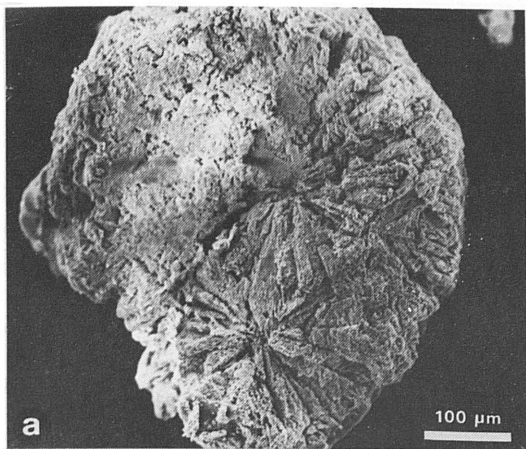
La medida del C (realizada mediante SEM sin ventana) ha requerido un minucioso estudio de todas las posibles fuentes de contaminación así como de las posibles interferencias. Con éste se ha comprobado que la cantidad de C correspondiente a la



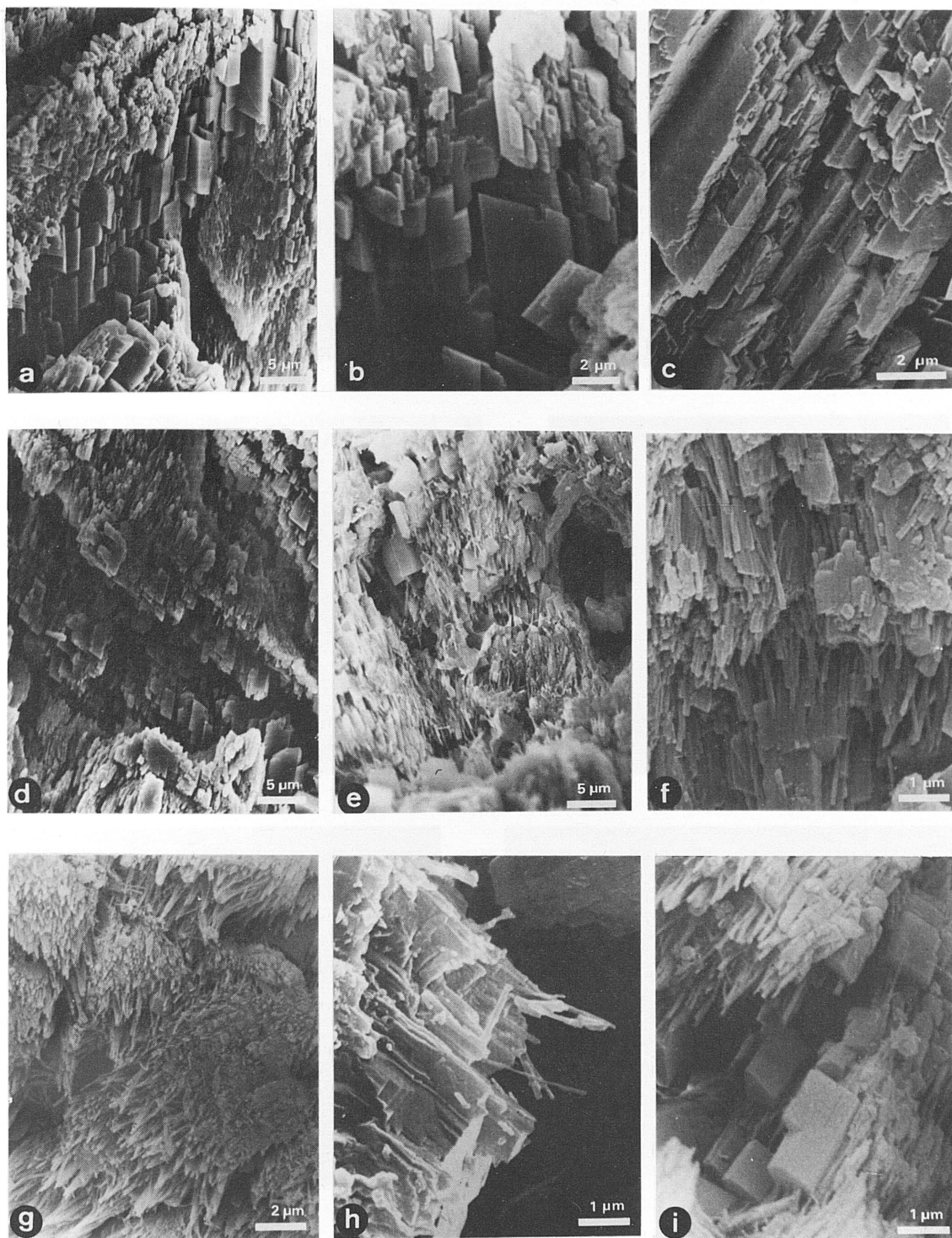
Lám. IV.13. Microfotografías de SEM. Aspecto morfológico general de las esférulas de feldespato potásico del límite K/T en Caravaca. Esféricas (a, b, c, d, h), en forma de gota (e, f, g).



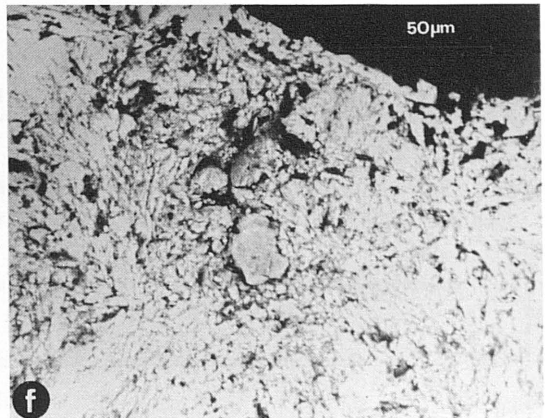
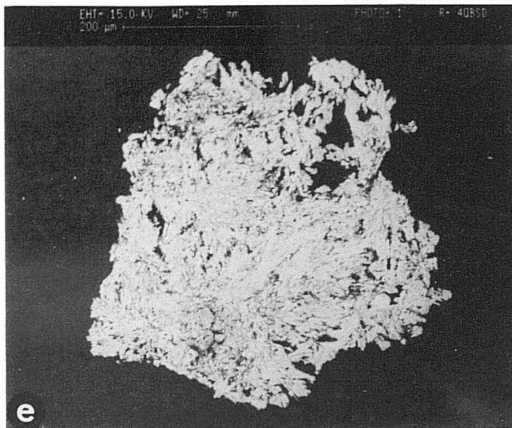
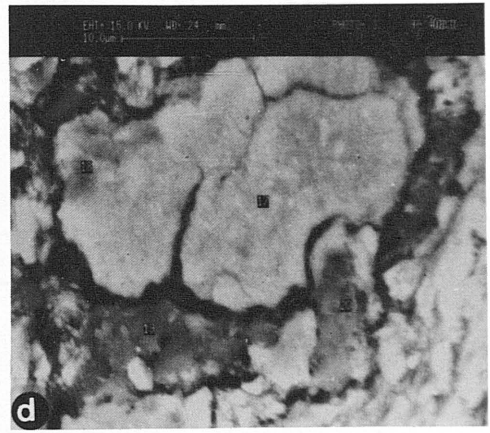
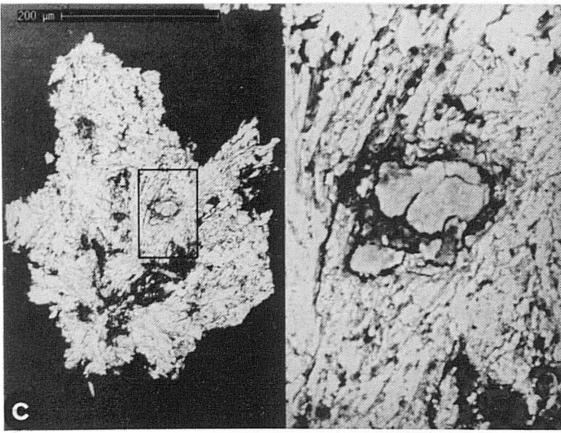
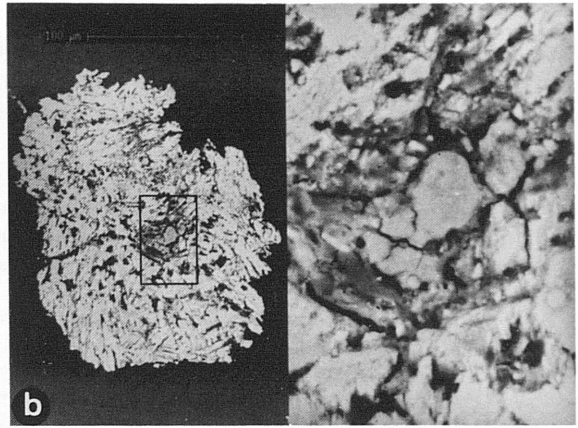
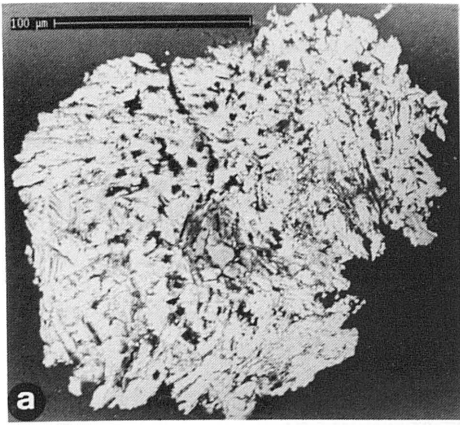
Lám. IV.14. Microfotografías de SEM. Aspecto morfológico general de las esférulas de feldespato potásico del límite K/T en Agost. Esféricas (a, b, d, e, f, g), en forma de calabaza (c).



Lám. IV.15. Microfotografías de SEM. a-e) Texturas fibroso radiadas en las esférulas de feldespato potásico del límite K/T en Caravaca. f) Aspecto textural de las esférulas en lámina delgado pulida. g, h) Granos de polen remplazados por feldespato potásico.



Lám. IV.16. Microfotografías de SEM. Detalle de las texturas dendríticas (a-d) de las esférulas de feldespato potásico del tránsito K/T en Caravaca. Morfología fibrosa (e-i) que ocasionalmente presentan los cristales de feldespato.



Lám. IV.17. Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) de las esférulas de feldespato potásico del límite K/T en Caravaca mostrando los núcleos ricos en carbono.

metalización tiene un contribución despreciable sobre el C medido, y, por otra parte, las líneas de elementos que podrían haber interferido con el C son únicamente picos de escape de elementos pesados que están en cantidades muy bajas en estos núcleos como para poder afectar a las del C.

Tabla IV.23. Datos microanalíticos de los núcleos de las esférulas de feldespató potásico de Caravaca obtenidos mediante Microsonda Electrónica. Se han realizado diversos análisis dentro de un mismo núcleo (V) para mostrar la posible variación dentro de estos.

	I	II	III	IV	V.1	V.2
Si	19.11	15.42	2.10	1.07	17.26	16.76
Ti	0.36	0.20	0.12	0.03	0.60	0.36
Al	2.85	5.17	0.44	0.14	2.51	2.54
Fe	5.72	4.46	0.20	0.10	3.72	3.58
Mn	0.07	0.05	--	0.02	--	--
Mg	2.67	2.49	0.17	0.07	2.15	1.93
Ca	1.28	0.92	0.36	0.10	0.93	1.02
Na	0.62	1.36	0.08	0.15	0.90	0.56
K	0.42	0.34	0.28	0.13	0.78	0.75
Total	33.10	30.41	3.75	1.81	28.85	27.50
	V.3	V.4	V.5	V.6	V.7	V.8
Si	20.17	17.84	16.56	19.18	16.46	15.24
Ti	0.29	0.40	0.33	0.23	0.34	0.36
Al	2.74	2.52	2.22	2.58	2.32	2.33
Fe	5.26	4.49	4.66	4.82	4.48	2.86
Mn	--	0.77	0.05	0.05	0.05	0.05
Mg	3.01	2.53	2.13	2.62	1.79	1.97
Ca	1.19	1.06	1.14	0.99	1.08	0.94
Na	0.22	0.45	0.78	0.25	0.53	0.44
K	0.16	0.51	0.71	0.23	0.59	0.45
Total	33.04	30.57	28.58	30.95	27.64	24.64

Mediante Espectroscopía de Plasma con ablador láser se ha realizado un análisis sobre uno de estos núcleos (Tabla IV.24) que muestra un enriquecimiento en metales nobles.

Tabla IV.24. Datos microanalíticos de uno de los núcleos de las esférulas de feldespató potásico de la sección de Caravaca obtenido mediante ablador láser (ppm).

La	0.55	Tb	0.24	Ru	6.33	Ni	3000.0
Ce	0.53	Dy	0.58	Rh	4.31	Zr	20.5
Pr	0.40	Ho	0.23	Pd	15.70	Pb	59.9
Nd	2.40	Er	0.54	Ir	0.59	Th	0.3
Sm	2.28	Tm	0.19	Pt	2.89	U	0.6
Eu	1.41	Yb	0.42				
Gd	1.35	Lu	0.11				

IV.1.3. GEOQUIMICA

ELEMENTOS MAYORITARIOS

Las Tablas IV. 25 a IV.31 recogen los resultados obtenidos en el análisis de la muestra total en las secciones estudiadas. En todas ellas puede observarse una evolución similar del contenido en estos elementos. Como cabe suponer a partir de los cambios litológicos y mineralógicos se produce en todos los casos una notable disminución del contenido en Ca al atravesar el límite K/T con el consiguiente incremento en Si y Al. Aunque los datos del resto de los elementos se tratarán en el apartado de Discusión una vez tenida en cuenta la normalización según el contenido en carbonatos de cada una de las muestras, hay que destacar, sin embargo, el incremento en Fe en el nivel del límite en todas las secciones, excepto en Hendaya.

En Agost es, además, significativo el aumento del contenido en Ti. El K también se incrementa a nivel del límite en relación con la muestra suprayacente con un contenido en carbonatos comparable. Si se tiene en cuenta el bajo porcentaje de ilita en la lámina de sedimento del límite, sería la presencia de esférulas de feldespatos potásico la responsable de dicho incremento.

Tabla IV. 25. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Agost.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
A-15	20.5	6.62	34.9	1.90	0.35	0.60	2.52	0.03	0.30	0.36	32.40	100.6
A-14	14.2	5.36	40.7	1.22	0.14	0.42	1.87	0.03	0.22	0.25	35.80	100.3
A-13	13.3	4.93	41.9	1.19	0.10	0.38	1.80	0.02	0.22	0.22	36.30	100.5
A-12	9.0	3.35	46.2	1.02	0.06	0.19	1.39	0.02	0.15	0.22	38.50	100.2
A-11	7.1	2.53	48.5	0.72	0.05	0.16	1.09	0.03	0.11	0.15	39.70	100.1
A-10	14.8	5.46	40.9	1.02	0.07	0.56	1.87	0.03	0.22	0.23	35.10	100.3
A-9c	18.1	6.99	36.2	1.24	0.09	0.73	2.34	0.05	0.28	0.26	33.60	100.0
A-9b	13.3	5.28	41.5	0.95	0.04	0.47	1.84	0.07	0.19	0.22	36.00	100.0
A-9	25.3	10.90	29.0	1.31	0.09	1.06	3.26	0.03	0.43	0.31	28.80	100.6
A-9a	47.8	19.60	2.8	2.12	0.17	2.30	6.59	0.02	0.86	0.08	18.20	100.6
A-8b	21.6	9.16	31.4	1.30	0.06	0.90	3.02	0.07	0.33	0.24	31.70	99.9
A-8a	35.2	15.10	17.0	2.10	0.11	1.51	4.85	0.03	0.60	0.29	23.60	100.5
A-8	35.8	15.10	17.3	2.26	0.14	1.60	4.67	0.01	0.62	0.28	22.60	100.5
A-7a	36.2	14.50	17.3	2.27	0.13	1.66	4.54	0.02	0.60	0.25	22.80	100.4
A-7	37.6	14.80	16.2	2.50	0.16	1.96	4.50	0.01	0.63	0.23	21.70	100.4
A-6	40.6	15.90	12.2	2.72	0.14	2.28	5.08	0.01	0.70	0.18	20.50	100.5
A-K/T	35.9	13.60	10.5	2.37	0.20	2.92	11.18	0.02	1.92	0.09	18.90	100.3
A-5	18.2	7.42	37.7	0.99	0.06	0.75	1.97	0.02	0.25	0.13	33.20	100.3
A-4	13.4	5.24	42.2	0.79	0.10	0.48	1.66	0.02	0.21	0.13	35.90	100.8
A-3	12.9	4.89	42.9	0.79	0.06	0.53	1.62	0.03	0.20	0.12	35.90	100.2
A-2	13.8	5.56	41.8	0.78	0.06	0.53	1.74	0.02	0.21	0.13	35.50	100.0
A-1	16.5	6.30	39.0	0.88	0.10	0.78	2.10	0.02	0.25	0.14	34.10	100.2

En la sección de Caravaca los contenidos en Ca, Na y K son menores que en la de Agost, en tanto que las proporciones de Fe y Ti son mayores. El resto de los elementos muestran proporciones comparables en ambas secciones.

Tabla IV. 26. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Caravaca.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
CA-13	8.22	2.83	47.5	0.77	0.08	0.26	1.18	0.03	0.11	0.14	39.50	100.7
CA-12	17.50	5.96	37.6	1.30	0.14	0.74	1.99	0.03	0.23	0.17	34.60	100.3
CA-11	18.50	7.03	35.4	1.24	0.14	0.61	2.40	0.06	0.26	0.21	33.90	99.8
CA-10	16.00	6.72	37.5	0.12	0.12	0.51	2.40	0.10	0.24	0.19	34.80	99.9
CA-9	18.00	7.71	34.9	1.23	0.15	0.65	2.63	0.09	0.27	0.20	34.00	99.9
CA-8	17.20	6.92	37.0	1.21	0.14	0.51	2.46	0.08	0.25	0.19	34.00	100.0
CA-7	32.90	13.00	20.4	2.10	0.21	1.47	4.42	0.02	0.52	0.21	25.10	100.6
CA-6	35.50	13.60	18.5	2.37	0.25	1.58	4.64	0.02	0.56	0.19	23.20	100.6
CA-5	37.70	14.60	15.9	2.49	0.26	1.79	4.61	0.01	0.61	0.15	21.80	100.3
CA-K/T	34.80	14.90	1.2	2.64	0.01	1.91	13.00	0.01	3.85	0.04	18.50	91.0
CA-4	18.50	7.39	35.9	1.21	0.15	0.65	2.19	0.02	0.22	0.10	34.00	100.3
CA-3	14.50	5.46	39.8	0.99	0.10	0.52	1.76	0.03	0.20	0.10	35.70	99.2
CA-2	13.20	5.25	40.9	0.96	0.12	0.52	1.73	0.03	0.19	0.10	36.30	99.3
CA-1	14.60	5.61	40.1	0.99	0.14	0.47	1.76	0.02	0.21	0.10	35.90	100.0

En la sección de Monte Urko los contenidos en Al y Si son comparativamente más elevados que en las secciones de las Cordilleras Béticas, respondiendo en parte a su diferente composición mineralógica. El incremento en Fe y Ti a nivel del límite K/T, aunque menor que en los casos anteriores, es también significativo.

Tabla IV. 27. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Monte Urko.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
URT-8	35.9	12.11	23.3	1.34	0.34	2.57	3.07	0.06	0.52	0.06	20.7	100.0
URT-6	36.5	11.81	24.0	1.30	0.39	2.41	2.52	0.04	0.45	0.11	20.4	99.9
URT-5	42.7	15.28	16.0	1.56	0.39	3.28	3.21	0.04	0.62	0.06	16.9	100.0
URT-4	42.8	14.16	17.2	1.45	0.42	3.04	3.21	0.03	0.57	0.11	17.1	100.1
URT-2	42.3	16.06	15.4	1.70	0.42	3.39	3.56	0.04	0.65	0.06	16.5	100.1
URT-1 K/T	54.6	21.62	3.1	2.16	0.50	4.68	5.33	0.08	0.98	0.12	6.9	100.1
UR-10	35.9	11.87	23.9	1.50	0.36	2.39	3.67	0.04	0.47	0.02	23.3	103.4
UR-11	28.6	10.25	28.2	1.37	0.33	2.05	3.54	0.07	0.40	0.02	25.2	100.0
UR-13	27.5	9.17	30.6	1.13	0.36	1.57	2.95	0.04	0.31	0.07	26.4	100.0
UR-14	29.8	10.70	27.5	1.44	0.36	2.11	3.29	0.07	0.43	0.03	24.2	100.1
UR-15	33.1	12.82	24.5	1.52	0.39	2.70	3.22	0.07	0.49	0.05	21.2	100.1
UR-16	35.4	12.92	21.9	1.54	0.42	2.55	4.34	0.04	0.45	0.08	20.3	99.9

En la sección de Sopolana, además de la disminución del contenido en Ca, cabe destacar también el enriquecimiento en Fe a nivel del límite.

Tabla IV.28. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Sopolana.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₆	P.C.	SUMA
SO-26	8.4	2.91	47.9	0.85	0.09	0.46	0.91	0.04	0.08	0.08	37.5	99.2
SO-23	12.0	3.94	44.7	0.70	0.17	0.67	1.42	0.04	0.13	0.07	36.4	100.3
SO-21	15.0	5.72	40.6	0.88	0.22	0.94	1.72	0.04	0.18	0.07	34.8	100.2
SO-19	43.1	11.70	17.9	1.43	0.39	2.63	2.88	0.05	0.48	0.14	19.5	100.3
SO-17	43.3	12.70	16.7	1.54	0.41	2.96	3.27	0.05	0.50	0.12	18.7	100.3
SO-15	46.9	13.80	13.5	1.60	0.39	3.21	3.47	0.04	0.54	0.10	16.8	100.5
SO-14	45.6	14.00	13.7	1.60	0.40	3.19	3.43	0.04	0.55	0.09	17.4	100.1
SO-13	46.8	14.20	12.8	1.61	0.38	3.28	3.51	0.04	0.55	0.09	16.6	100.0
SO-12	36.6	12.70	20.6	1.49	0.29	2.65	2.96	0.05	0.55	0.06	21.9	100.0
SO-11	33.6	10.90	24.5	1.12	0.19	2.23	2.92	0.06	0.42	0.07	24.2	100.2
SO-10	41.5	14.90	15.2	1.59	0.34	2.93	3.65	0.07	0.71	0.07	19.0	100.1
SO-K/T	--	16.90	12.4	1.42	0.31	3.25	6.01	0.04	0.67	0.07	--	--
SO-9	31.0	10.60	26.2	1.08	0.40	2.21	2.75	0.05	0.35	0.07	25.2	100.0
SO-8	25.2	7.96	31.9	0.93	0.37	1.58	2.17	0.08	0.26	0.05	29.1	99.7
SO-7	24.5	8.30	31.8	0.95	0.30	1.73	2.68	0.07	0.26	0.05	29.2	100.0
SO-5	27.4	8.91	29.5	0.99	0.36	1.98	2.68	0.07	0.30	0.06	27.5	99.9
SO-3	26.3	8.92	30.5	0.99	0.38	1.92	2.86	0.07	0.29	0.06	28.0	100.4

En la sección de Zumaya, son muy evidentes el aumento del contenido en Fe en la lámina de sedimento del tránsito y la disminución del contenido en Mn, Mg, Al y K. En el resto de las muestras las concentraciones se mantienen dentro de los mismos márgenes de variación que en las otras secuencias de la misma cuenca.

Tabla IV. 29. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Zumaya.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₆	P.C.	SUMA
ZU-17	24.0	7.21	32.9	1.36	0.40	1.40	2.35	0.07	0.26	0.08	29.8	100.0
ZU-16	35.5	11.00	22.5	1.70	0.42	2.44	3.05	0.06	0.43	0.13	22.8	100.1
ZU-15	34.9	11.00	22.8	1.70	0.45	2.38	3.08	0.06	0.42	0.12	23.2	100.1
ZU-14	36.9	10.90	22.1	1.89	0.52	2.57	2.95	0.05	0.42	0.10	21.9	100.4
ZU-13	42.2	13.60	16.1	2.08	0.54	3.30	3.56	0.03	0.52	0.07	18.1	100.1
ZU-K/T	--	6.34	15.3	0.60	0.40	1.36	18.30	0.01	2.20	0.09	--	--
ZU-12	25.7	8.96	31.2	1.33	0.46	1.76	2.75	0.05	0.28	0.05	27.8	100.5
ZU-11	23.3	8.18	33.0	1.27	0.44	1.63	2.75	0.06	0.26	0.05	29.3	100.4
ZU-9	23.2	8.23	32.9	1.29	0.46	1.55	2.66	0.06	0.26	0.06	29.4	100.2
ZU-7	25.4	9.13	30.1	1.34	0.44	1.90	3.04	0.06	0.29	0.05	27.8	99.7
ZU-4	30.6	11.10	25.4	1.50	0.44	2.30	3.52	0.05	0.37	0.08	24.8	100.2

En la sección de Hendaya no se producen variaciones considerables en la concentración de elementos mayoritarios para la muestra HY-1, la cual marca el límite K/T. Como hecho más significativo cabe destacar, en cambio, el alto contenido en Fe provocado por el nivel de concentración de piritita a techo del Maastrichtiense (muestra HY-11).

Tabla IV. 30. Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Hendaya.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
HY-10	17.5	5.82	38.15	1.21	0.33	1.25	2.18	0.08	0.25	0.09	33.1	100.0
HY-8	25.4	8.64	34.29	1.71	0.46	1.30	2.96	0.04	0.31	0.15	25.2	100.5
HY-6	30.3	10.34	25.26	1.92	0.48	2.45	4.13	0.07	0.45	0.08	24.3	99.8
HY-5	37.4	12.70	19.19	2.17	0.55	2.79	4.66	0.04	0.49	0.13	19.9	100.0
HY-3	42.9	15.61	12.34	2.41	0.64	3.56	5.24	0.04	0.64	0.07	16.5	100.0
HY-2	44.8	16.02	11.71	2.21	0.55	3.67	5.22	0.03	0.62	0.10	15.0	99.9
HY-1 K/T	44.4	16.87	11.15	2.37	0.76	3.68	5.40	0.04	0.70	0.06	14.5	99.5
HY-0	36.4	14.56	17.45	2.29	0.86	2.74	3.66	0.05	0.93	0.03	21.0	100.0
HY-11	8.4	3.01	15.74	0.90	0.15	0.34	43.38	0.03	0.15	0.03	27.8	99.9
HY-12	25.6	10.05	30.72	1.54	0.57	2.09	3.73	0.10	0.38	0.04	25.3	100.0

En la sección de Biarritz, a nivel del límite se observa un incremento del contenido en Fe y en Ti, aunque estos elementos no llegan a alcanzar concentraciones tan elevadas como en el caso de las secciones de las Cordilleras Béticas. Se produce, además, un incremento en el contenido en K y Mg.

Tabla IV. 31 Concentración de elementos mayoritarios en la sección de Biarritz.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
B-1	27.6	8.88	29.2	1.29	0.31	2.07	3.90	0.07	0.41	0.06	26.3	100.1
B-4	28.6	9.34	28.3	1.37	0.22	2.39	4.72	0.10	0.44	0.04	24.5	100.0
B-5	31.0	10.40	25.7	1.14	0.31	2.20	4.30	0.05	0.39	0.11	24.4	100.0
B-6	38.8	13.00	19.1	1.66	0.34	2.67	5.50	0.03	0.51	0.12	18.2	99.9
B-7	40.0	14.16	15.4	1.81	0.31	3.22	5.26	0.03	0.60	0.04	19.1	99.9
B-8	42.3	11.46	15.0	1.75	0.39	3.12	5.09	0.02	0.58	0.09	17.3	97.1
B-9	41.6	15.02	13.4	1.92	0.37	3.37	6.48	0.04	0.67	0.05	17.0	100.1
B-10 K/T	50.0	19.24	3.8	2.53	0.40	4.18	8.07	0.03	1.09	0.07	10.6	100.0
B-11	25.3	9.67	29.3	1.22	0.25	2.12	3.81	0.06	0.38	0.01	27.9	100.0
B-12	22.3	8.36	34.2	0.96	0.35	1.37	2.98	0.05	0.27	0.09	29.1	100.3
B-14	21.9	8.31	32.7	1.03	0.30	1.88	3.33	0.09	0.33	0.01	30.1	100.0
B-15	23.7	9.11	34.4	0.99	0.31	1.57	2.46	0.06	0.29	0.06	28.0	100.9
B-17	25.4	10.11	29.2	1.23	0.31	2.14	2.91	0.09	0.37	0.03	28.3	100.1
B-19	24.4	9.45	31.7	1.02	0.33	1.66	2.65	0.05	0.31	0.06	28.3	99.9
B-21	23.9	9.16	32.2	1.03	0.36	1.49	2.67	0.06	0.30	0.06	27.8	99.0

ELEMENTOS TRAZA

En las Tablas IV.32 a IV.38 se resumen los contenidos en diversos elementos traza en las secciones estudiadas. Aunque estos elementos, excepto aquéllos que pueden ser incorporados en cantidades significativas a la red de la calcita, se tratarán, como en el caso de algunos mayoritarios, recalculando su contenido según el porcentaje en carbonatos de cada una de las muestras, pueden ya destacarse como más significativas las anomalías en V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Zr, Th o U.

En el límite K/T de la sección de Agost, todos los elementos presentan un notable incremento en relación a las muestras cretácicas. Sus concentraciones, excepto para el Rb, se mantienen también por encima de las muestras terciarias suprayacentes, algunas de ellas con un porcentaje en carbonato incluso inferior a la del límite como es el caso de la muestra A-9a.

Tabla IV.32. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Agost.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
A-15	3	70	7.5	74	100	19	67	46.0	90	<10	5	10	30	601
A-14	2	50	5.8	56	77	5	30	8.5	56	10	<2	6	20	766
A-13	2	50	5.4	54	70	6	32	6.0	44	<10	<2	6	20	799
A-12	2	30	3.9	42	58	3	23	5.5	36	<10	<2	5	20	721
A-11	2	10	2.8	26	30	3	25	18.0	30	10	<2	4	20	572
A-10	3	40	5.2	54	57	3	31	6.5	47	<10	<2	6	20	588
A-9c	4	62	6.0	87	65	4	35	10.7	75	<10	<2	4	34	655
A-9b	3	41	4.9	68	47	3	27	8.4	55	12	<2	2	22	626
A-9	4	70	10.2	96	110	23	58	11.0	69	20	3	9	30	776
A-9a	6	182	15.1	200	190	13	73	22.5	140	17	5	5	116	578
A-8b	2	64	8.7	96	82	10	47	12.8	77	<10	5	6	31	709
A-8a	4	114	12.3	170	130	12	77	21.8	138	<10	10	8	70	837
A-8	4	120	13.5	150	138	10	82	25.0	110	10	10	13	63	874
A-7a	3	104	13.4	145	140	12	90	34.9	150	<10	8	9	71	816
A-7	4	110	13.8	130	143	14	99	47.0	120	<10	10	11	83	807
A-6	5	190	14.6	170	243	34	140	50.0	130	10	16	10	67	905
A-K/T	5	277	15.4	271	540	160	556	218.0	568	<10	380	13	65	2440
A-5	2	60	7.4	90	52	8	49	13.0	53	10	4	6	30	930
A-4	2	40	5.0	40	45	4	31	8.0	37	<10	2	6	28	915
A-3	2	30	4.8	44	45	4	28	16.0	43	<10	4	6	24	865
A-2	2	40	5.0	48	48	4	25	9.0	41	<10	<2	4	22	861
A-1	1	40	5.6	50	52	4	24	7.5	40	<10	<2	5	30	845

Tabla IV.32. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
A-15	22	45	15	<5	<0.5	1	1.1	2	848	1.6	<1	<3	<2	4.4	1.9
A-14	<10	28	21	<5	<0.5	1	0.5	2	104	1.1	<1	<3	<2	3.1	1.2
A-13	<10	30	<10	<5	<0.5	2	0.4	1	183	1.3	<1	<3	<2	3.2	2.5
A-12	17	10	10	<5	<0.5	1	0.3	1	109	0.9	<1	<3	<2	2.1	2.0
A-11	19	10	<10	<5	<0.5	<1	0.2	1	72	0.6	<1	<3	<2	1.4	1.7
A-10	<10	20	11	<5	<0.5	2	0.3	2	75	1.5	<1	<3	<2	3.6	1.9
A-9c	18	46	12	<5	<0.5	<1	0.2	1	64	1.4	<1	<3	6	5.0	2.0
A-9b	11	28	<10	<5	<0.5	<1	0.2	1	143	0.9	<1	<3	2	3.0	1.6
A-9	14	40	13	<5	<0.5	1	0.4	3	119	2.1	<1	<3	<2	6.8	2.8
A-9a	<10	138	20	<5	<0.5	<1	0.6	12	262	4.1	1	3	16	12.0	3.3
A-8b	12	53	17	<5	<0.5	<1	0.3	2	76	1.7	<1	<3	5	5.0	2.5
A-8a	23	87	22	<5	<0.5	<1	0.4	3	123	2.2	<1	3	13	8.0	3.1
A-8	21	107	30	<5	<0.5	1	0.6	4	91	2.7	<1	<3	2	9.0	3.8
A-7a	27	87	14	<5	<0.5	<1	0.5	4	133	3.5	<1	<3	11	9.0	3.3
A-7	13	116	15	<5	<0.5	2	0.7	4	99	3.3	1	<3	6	8.6	3.7
A-6	10	133	14	<5	<0.5	2	1.1	3	129	4.0	<1	<3	12	8.8	5.2
A-K/T	<10	136	19	6	<0.5	3	8.1	2	1630	5.9	1	7	60	8.2	23.4
A-5	<10	31	<10	<5	<0.5	2	0.5	1	76	1.5	<1	<3	<2	3.5	2.5
A-4	15	21	<10	<5	<0.5	2	0.5	2	148	1.1	<1	<3	<2	3.1	1.7
A-3	<10	27	<10	<5	<0.5	<1	0.6	2	159	1.0	<1	<3	<2	3.1	1.3
A-2	15	23	<10	<5	<0.5	<1	0.4	1	103	1.0	<1	<3	<2	3.1	0.9
A-1	<10	37	15	<5	<0.5	<1	0.4	2	193	1.3	<1	<3	<2	3.6	0.9

En Caravaca los rangos de variación de estos elementos son similares a Agost.

Tabla IV.33. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Caravaca.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
CA-13	2	43	2.8	33	31	2	12	9.6	43.7	<10	<2	3	17	609
CA-12	2	76	5.4	68	55	6	39	16.0	57.7	<10	<2	3	23	539
CA-11	3	67	6.2	69	70	11	56	14.9	67.0	<10	<2	3	14	524
CA-10	3	57	6.6	72	65	10	53	19.0	56.0	<10	<2	3	20	482
CA-9	3	55	7.0	74	68	13	27	12.6	27.0	<10	<2	4	11	482
CA-8	3	81	6.5	79	58	12	62	15.6	61.9	<10	<2	3	22	510
CA-7	3	119	11.7	142	101	44	137	32.5	111.0	<10	3	4	53	1850
CA-6	4	120	12.0	128	103	50	158	31.5	126.0	<10	5	4	59	1740
CA-5	4	156	11.7	146	180	40	167	44.4	137.0	<10	20	4	59	2650
CA-K/T	5	594	8.6	312	851	390	1350	257.0	986.0	17	720	3	12	2790
CA-4	1	79	7.6	81	57	14	62	14.7	51.9	<10	3	2	21	873
CA-3	1	51	5.6	62	43	10	58	13.5	52.8	<10	2	3	18	849
CA-2	3	57	5.2	57	42	10	52	12.9	54.8	11	<2	2	13	836
CA-1	2	57	4.8	58	44	9	47	11.6	58.5	14	<2	2	16	827

Tabla IV.33 (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
CA-13	<10	<10	11	<5	<0.5	<1	<0.2	1	101	0.6	<1	<3	3	1.4	0.8
CA-12	<10	42	12	<5	<0.5	<1	0.2	2	93	1.9	<1	3	1	4.1	1.5
CA-11	<10	30	13	<5	<0.5	<1	0.2	2	78	1.8	<1	<3	6	4.2	1.0
CA-10	19	32	<10	<5	<0.5	<1	0.3	1	65	1.0	<1	<3	6	3.9	1.0
CA-9	15	40	24	<5	<0.5	<1	0.3	2	58	1.6	<1	<3	5	4.1	1.1
CA-8	<10	39	15	<5	<0.5	<1	0.2	1	44	1.2	<1	<3	3	3.6	0.8
CA-7	13	88	20	<5	<0.5	<1	0.8	3	39	3.2	<1	<3	7	7.1	1.4
CA-6	25	81	32	<5	<0.5	<1	0.9	3	88	3.7	<1	3	7	7.4	1.7
CA-5	<10	65	19	<5	<0.5	<1	1.1	2	79	3.2	<1	3	20	7.2	1.7
CA-K/T	--	--	--	<5	20	<1	15.0	1	--	4.7	2	9	162	8.3	13.6
CA-4	<10	22	15	<5	<0.5	<1	0.3	1	119	1.2	<1	<3	5	3.5	1.0
CA-3	<10	26	<10	<5	<0.5	<1	0.3	1	101	0.9	<1	<3	8	2.9	1.1
CA-2	14	19	11	<5	<0.5	<1	0.2	1	123	1.1	<1	<3	4	2.8	0.9
CA-1	<10	25	11	<5	<0.5	<1	0.2	1	116	1.2	<1	<3	3	2.9	0.6

En la sección de Monte Urko, puede observarse que, aunque en concentraciones más bajas, V, Cr, Co, Ni, Cu Zn y As, presentan una anomalía significativa en el nivel del límite en relación con las muestras adyacentes. Hay que destacar también el alto contenido en Pb, Zr y U, y respecto a las secciones de las Cordilleras Béticas, en general, un mayor contenido en Rb y una baja concentración de Sr a nivel del límite.

Tabla IV.34. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Monte Urko.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
URT-8	4	108	14.5	86	94	57	101	15.6	71.3	<10	34	-	113	356
URT-6	4	109	11.2	83	82	32	70	15.2	68.2	<10	19	4	100	435
URT-5	4	106	13.5	103	93	43	92	13.5	77.5	<10	28	-	152	360
URT-4	5	128	13.5	99	95	44	86	15.4	81.1	13	24	3	146	407
URT-2	5	121	14.5	119	97	35	112	28.8	114.0	<10	89	-	176	376
URT-1 K/T	5	124	19.5	173	161	124	144	61.6	139.0	<10	110	-	204	248
UR-10	4	73	10.6	85	78	37	107	18.3	118.0	<10	6	-	101	529
UR-11	3	75	8.9	78	70	33	69	15.2	99.0	<10	7	-	104	560
UR-13	3	70	8.0	70	52	22	39	12.0	77.3	<10	2	4	78	622
UR-14	3	81	8.6	73	66	17	37	13.1	79.1	<10	2	-	106	517
UR-15	4	83	19.5	94	78	13	41	12.5	77.7	<10	2	-	108	490
UR-16	4	88	11.4	80	70	12	39	11.3	77.6	11	4	3	120	518

Tabla IV.34 (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
URT-8	20	132	12	<5	<0.5	-	1.22	10	226	3.3	1.3	-	8	9.3	6.1
URT-6	21	94	<10	<5	<0.5	<1	1.30	13	161	3.2	1.0	3	8	10.0	2.8
URT-5	20	159	15	<5	<0.5	-	1.13	11	285	4.0	1.1	-	10	10.8	7.0
URT-4	28	150	17	<5	<0.5	1	1.80	16	240	4.8	1.0	3	8	12.0	4.1
URT-2	19	165	14	<5	<0.5	-	1.21	14	292	3.9	1.3	-	9	10.2	7.1
URT-1 K/T	19	233	20	<5	<0.5	-	2.10	12	350	7.1	1.9	-	29	15.8	8.6
UR-10	19	117	10	<5	<0.5	-	0.71	8	255	2.7	1.0	-	4	7.8	3.6
UR-11	17	96	9	<5	<0.5	-	0.54	7	231	2.1	1.0	-	4	6.5	2.1
UR-13	21	66	18	<5	<0.5	<1	0.80	7	175	2.3	1.0	3	2	6.9	1.8
UR-14	16	121	9	<5	<0.5	-	0.65	7	231	4.8	1.0	-	2	7.9	3.4
UR-15	19	112	12	<5	<0.5	-	0.76	10	243	2.7	1.1	-	3	7.4	3.3
UR-16	17	94	11	<5	<0.5	<1	1.40	14	215	3.0	1.0	3	6	9.3	2.0

En la sección de Sopelana hay que destacar, en relación con las anomalías de los elementos traza, que muchos de ellos como es el caso de V, Cr, Y, Zr, Th, Pb y U muestran una menor concentración en el nivel del límite que en los suprayacentes. Los máximos de concentración se producen en la muestra SO-10 adyacente al límite, aunque, en general, se han detectado concentraciones elevadas de estos elementos en los 30 cm de composición más arcillosa suprayacentes al límite.

Tabla IV.35. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Sopelana.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
SO-26	2	34	3.4	27	16	3	14	26.6	34.9	13	4	1	16	541
SO-23	2	38	4.6	43	28	6	18	56.7	30.3	13	6	6	33	463
SO-21	2	59	5.1	52	31	7	27	36.8	47.4	<10	3	5	47	452
SO-19	2	12	10.2	10	90	36	71	77.1	109.0	<10	6	12	112	351
SO-17	4	131	12.4	104	90	42	85	32.3	133.0	23	9	14	135	329
SO-15	5	174	15.0	123	110	68	96	23.2	150.0	12	17	15	130	340
SO-14	4	139	13.2	120	94	66	102	19.8	132.0	<10	15	11	144	345
SO-13	5	166	12.7	140	87	70	106	19.0	133.0	13	18	9	162	343
SO-12	3	123	12.4	99	110	73	92	21.6	135.0	20	17	6	114	499
SO-11	5	115	9.6	92	69	55	98	19.4	120.0	13	18	2	93	637
SO-10	5	163	14.4	135	150	130	119	31.7	142.0	<10	36	11	122	400
SO-K/T	6	--	11.3	92	92	94	160	50.2	169.0	--	90	--	--	226
SO-9	3	80	9.7	82	55	29	67	11.1	85.0	<10	7	6	82	578
SO-8	3	60	6.7	61	43	41	52	7.4	61.6	<10	3	5	68	678
SO-7	2	56	6.2	63	43	9	40	19.8	66.7	<10	3	3	62	646
SO-5	3	68	6.6	69	42	8	35	11.5	73.8	<10	3	3	72	608
SO-3	3	63	7.1	71	43	10	31	12.5	66.7	15	3	4	70	626

Tabla IV.35. (Continuación)

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
SO-26	11	10	<10	<5	<0.5	<1	0.2	2	45	0.6	0.32	<3	2	2.0	0.6
SO-23	10	21	<10	<5	<0.5	<1	0.7	4	10	1.3	0.27	<3	15	3.4	1.0
SO-21	15	54	<10	<5	<0.5	<1	0.5	4	10	1.3	0.42	<3	8	3.5	0.9
SO-19	11	134	26	<5	<0.5	<1	1.0	11	178	4.3	0.70	3	22	10.0	2.5
SO-17	24	129	11	<5	<0.5	<1	1.5	12	172	4.9	0.63	3	22	11.0	2.8
SO-15	25	128	22	<5	<0.5	1	1.8	14	214	5.2	0.93	4	42	14.0	4.6
SO-14	13	139	29	<5	<0.5	<1	1.3	12	227	4.1	1.24	<3	28	11.0	2.9
SO-13	18	144	11	<5	<0.5	<1	1.4	11	231	4.2	1.00	3	27	11.0	3.5
SO-12	23	114	19	<5	<0.5	1	1.3	11	124	4.9	0.43	4	27	9.4	3.5
SO-11	13	91	17	<5	<0.5	1	0.9	7	120	2.8	0.51	3	13	7.0	1.9
SO-10	36	118	11	<5	<0.5	1	1.8	12	192	5.2	0.62	5	31	12.0	6.0
SO-K/T	15.4	69	--	<1	<0.5	<1	5.0	6	207	5.2	1.05	<10	15	11.3	2.9
SO-9	22	72	18	<5	<0.5	<1	0.9	8	184	3.2	0.57	<3	17	7.2	1.7
SO-8	16	62	<10	<5	<0.5	<1	0.7	5	144	2.1	0.48	<3	2	5.4	1.1
SO-7	10	73	<10	<5	<0.5	<1	0.6	5	178	1.9	0.57	<3	2	5.0	1.2
SO-5	13	55	22	<5	<0.5	<1	0.7	6	152	2.0	0.34	<3	2	5.5	1.3
SO-3	10	65	26	<5	<0.5	<1	0.8	7	165	2.0	0.65	<3	2	5.6	1.2

En la sección de Zumaya cabe destacar como más significativas, dada su alta concentración, las anomalías en As, Ni, Co, Cu, Pb, Th, U, Mo, Sb, Sr y Ag, que han resultado de las concentraciones más elevadas de todas las secuencias. Otros elementos como Sc, V y Rb disminuyen en el nivel que marca el tránsito.

Tabla IV. 36. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Zumaya.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
ZU-17	2	73	6.5	65	51	29	56	14.2	79.9	<10	8	4	46	950
ZU-16	5	133	9.7	101	78	49	76	15.8	84.2	13	18	2	114	558
ZU-15	5	128	9.6	95	71	41	71	16.9	92.6	20	19	2	114	602
ZU-14	4	127	10.2	100	70	29	67	19.6	90.0	<10	18	5	106	551
ZU-13	5	156	12.4	126	85	32	81	22.4	113.0	15	19	6	146	512
ZU-K/T	9	--	4.3	51	301	447	1480	440.0	55.5	--	9420	--	63	2060
ZU-12	3	87	9.2	82	59	14	39	18.0	72.6	13	5	5	75	758
ZU-11	3	83	8.8	83	60	12	32	27.4	75.7	<10	3	7	62	769
ZU-9	3	71	8.5	77	53	12	32	26.3	84.6	<10	2	7	67	928
ZU-7	3	80	8.3	75	54	10	30	15.5	87.7	<10	2	5	66	742
ZU-4	3	113	9.0	101	60	11	36	16.2	114.0	17	3	1	96	662

Tabla IV. 36.(Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
ZU-17	<10	48	20	<5	<0.5	1	0.6	6	14	2.8	1.0	<3	16	5.8	1.6
ZU-16	20	82	19	<5	<0.5	<1	0.9	10	167	3.5	<1	<3	9	8.0	2.5
ZU-15	11	94	20	<5	<0.5	<1	0.9	9	160	2.6	<1	<3	7	9.0	2.3
ZU-14	<10	89	19	<5	<0.5	<1	1.1	9	109	3.6	<1	<3	31	8.9	2.3
ZU-13	<10	117	11	<5	<0.5	<1	1.1	11	196	3.6	1.0	5	15	10.0	2.4
ZU-K/T	12	76	--	63	11.5	<1	48.0	2	64	7.0	1.6	<10	733	42.1	23.0
ZU-12	15	41	10	<5	<0.5	<1	1.1	8	64	2.6	1.0	<3	13	7.1	1.6
ZU-11	15	48	18	<5	<0.5	<1	0.9	7	44	2.7	<1	<3	7	6.7	1.9
ZU-9	<10	37	12	<5	<0.5	<1	0.8	8	45	2.0	<1	<3	9	6.8	2.2
ZU-7	<10	42	<10	<5	<0.5	<1	0.8	8	51	2.1	<1	<3	8	6.7	1.4
ZU-4	14	67	16	<5	<0.5	<1	0.7	8	180	2.0	<1	<3	7	7.0	1.9

De los elementos analizados en la sección de Hendaya, Cr y Ni son los que presentan una anomalía más significativa en el nivel del límite. El resto de los elementos no muestran un enriquecimiento importante. En este nivel se produce también una relativa disminución del contenido en Sr.

Tabla IV. 37. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Hendaya.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
HY-10	-	-	5.2	45	47	7	28	19.3	56.8	<10	4	-	65	544
HY-8	4	113	7.4	70	70	8	37	19.2	57.7	<10	6	7	58	531
HY-6	-	-	8.9	75	72	18	49	20.0	71.2	<10	7	-	129	427
HY-5	4	158	12.0	91	88	33	64	19.8	89.8	<10	20	7	120	403
HY-3	-	-	13.8	115	104	61	80	100.3	91.3	<10	15	-	186	324
HY-2	3	169	14.1	100	100	72	95	139.0	101.0	<10	16	5	175	380
HY-1 K/T	6	-	14.9	103	188	57	412	108.0	94.5	<10	32	-	188	329
HY-0	-	-	11.9	136	116	4	204	-	-	<10	-	-	137	374
HY-11	7	20	2.8	20	30	29	53	30.5	161.0	<10	370	2	<10	173
HY-12	-	-	7.1	76	54	14	33	-	-	<10	-	-	105	548

Tabla IV. 37. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
HY-10	17	63	6	<5	<0.5	-	1.01	4	143	1.32	0.48	-	-	4.5	4.3
HY-8	<10	64	7	<5	<0.5	<1	0.90	7	173	.4	0.63	3	4	6.6	1.6
HY-6	22	98	10	<5	<0.5	-	1.05	9	219	2.4	0.79	-	-	7.4	2.3
HY-5	21	104	17	<5	<0.5	2	1.00	12	169	3.0	0.98	3	8	10.0	2.1
HY-3	25	149	15	<5	<0.5	-	0.93	13	321	3.5	1.39	-	-	11.1	6.2
HY-2	16	143	19	<5	<0.5	1	1.80	14	307	4.1	1.0	3	8	12.0	2.5
HY-1 K/T	24	158	16	<5	<0.5	-	3.04	14	359	4.3	1.48	-	-	12.6	6.3
HY-0	14	114	11	<5	<0.5	<1	0.45	10	226	3.0	0.94	-	-	7.9	2.1
HY-11	<10	<10	23	61	<0.5	10	1.10	2	102	0.9	0.51	<3	56	1.7	2.4
HY-12	14	76	8	<5	<0.5	<1	0.43	7	245	2.0	0.87	-	-	6.6	2.0

De los elementos analizados en la sección de Biarritz, presentan una anomalía considerable a nivel del límite el V, Cr, Co, Ni, Zr y U, mientras que el resto de los elementos no se enriquecen de forma considerable, especialmente respecto a las muestras terciarias suprayacentes.

Tabla IV. 38. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Biarritz.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
B-1	-	-	7.9	73	73	10	44	20.1	73.1	-	15	-	113	395
B-4	-	-	9.7	71	67	11	49	21.3	75.3	-	23	-	125	450
B-5	3	104	9.9	77	68	11	51	23.0	79.9	<10	14	3	117	463
B-6	4	120	11.7	93	88	16	65	28.5	97.6	17	23	5	124	477
B-7	-	-	12.6	103	97	27	64	32.2	98.0	-	15	-	168	445
B-8	4	148	12.4	102	99	36	75	48.1	100.0	<10	23	5	145	510
B-9	-	-	14.3	121	107	75	99	79.3	100.3	-	13	-	169	432
B-10 K/T	-	-	14.4	157	215	125	132	138.0	108.0	-	45	-	220	243
B-11	-	-	9.9	73	60	9	45	8.9	60.0	-	2	-	110	640
B-12	3	73	8.0	61	54	7	38	7.7	58.4	<10	4	6	55	674
B-14	-	-	9.1	62	52	20	45	15.2	58.7	-	3	-	98	650
B-15	2	86	7.8	63	53	11	35	24.0	53.3	15	2	4	65	697
B-17	-	-	7.6	67	55	15	40	31.3	53.2	-	3	-	112	578
B-19	3	100	8.3	72	56	12	35	44.1	53.0	<10	2	4	66	638
B-21	3	89	8.4	71	57	11	31	9.9	49.0	<10	2	7	57	672

Tabla IV. 38. (Continuación)

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
B-1	22	103	10	<5	<0.5	-	1.03	7	211	2.6	0.75	-	-	6.6	2.1
B-4	21	97	12	<5	<0.5	-	1.01	7	214	2.5	0.83	-	-	6.9	2.3
B-5	17	84	11	<5	<0.5	2	1.10	9	170	2.5	0.91	<3	4	7.6	1.3
B-6	15	107	14	<5	<0.5	2	1.40	11	217	3.6	1.00	3	6	9.8	2.1
B-7	21	141	14	<5	<0.5	-	1.13	10	308	3.5	1.11	-	-	9.7	7.3
B-8	26	125	30	<5	<0.5	1	1.20	11	235	3.9	1.00	<3	6	10.0	2.3
B-9	18	137	18	<5	<0.5	-	1.21	11	313	3.8	1.37	-	-	10.8	7.2
B-10 K/T	18	159	18	<5	<0.5	-	3.50	15	295	4.1	1.22	-	-	10.7	7.4
B-11	18	83	8	<5	<0.5	-	0.74	6	245	2.0	0.45	-	-	5.6	2.0
B-12	20	46	18	<5	<0.5	1	0.80	7	148	1.9	0.51	<3	4	5.4	1.0
B-14	15	71	7	<5	<0.5	-	0.74	7	231	1.7	0.63	-	-	6.2	1.9
B-15	14	53	13	<5	<0.5	<1	0.70	7	140	2.0	0.52	<3	6	6.0	1.6
B-17	16	81	9	<5	<0.5	-	0.75	6	261	1.6	0.58	-	-	5.2	2.0
B-19	<10	64	15	<5	<0.5	1	0.80	8	141	2.0	0.50	<3	2	6.3	1.7
B-21	<10	50	17	<5	<0.5	<1	0.80	8	163	2.0	0.49	<3	2	6.3	1.5

Tierras Raras (REE)

En las Tablas IV. 39 a IV. 45, se presentan los datos obtenidos del análisis del contenido en Tierras Raras para las diversas secciones estudiadas. Es aceptado que los carbonatos no concentran este tipo de elementos (Cullers et al., 1975; Courtois and Hoffert, 1977), por lo que su contenido ha de relacionarse con la fracción silicatada en sentido amplio. Por ello, los comentarios sobre las variaciones cuantitativas y sobre las pautas de normalización que presentan las diversas muestras y secciones estudiadas, han de realizarse teniendo en cuenta sus proporciones absolutas en los silicatos. Dicha reconversión cuantitativa se presentará en el Apartado de Discusión, al que se remite al lector para una mejor y real comprensión de los resultados obtenidos.

Tabla IV. 39. Contenido en Tierras Raras (ppm) en la sección de Agust.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
A-15	28.0	42	21	4.0	1.1	0.7	2.2	0.32
A-14	21.2	30	15	2.8	0.7	<0.5	1.5	0.22
A-13	21.1	27	14	2.8	0.8	<0.5	1.5	0.23
A-12	16.7	20	12	2.1	0.5	<0.5	1.2	0.18
A-11	10.6	15	6	1.2	0.3	<0.5	1.0	0.15
A-10	16.9	26	11	2.1	0.6	<0.5	1.3	0.19
A-9c	18.8	30	16	2.8	0.7	<0.5	1.1	0.18
A-9b	14.4	26	12	2.2	0.6	<0.5	1.0	0.16
A-9	27.6	54	23	4.5	1.2	0.5	1.6	0.24
A-9a	25.3	44	16	2.6	0.7	<0.5	1.4	0.23
A-8b	22.6	41	20	3.5	0.7	<0.5	1.3	0.19
A-8a	30.3	52	25	4.7	1.2	0.6	1.5	0.24
A-8	29.8	54	23	4.4	1.1	0.5	1.7	0.26
A-7a	30.6	50	26	4.6	1.2	<0.5	1.6	0.25
A-7	28.6	49	21	3.8	0.9	0.5	1.7	0.26
A-6	28.4	41	16	2.8	0.6	<0.5	1.1	0.17
A-K/T	11.6	22	8	1.4	0.4	<0.5	0.7	<0.05
A-5	16.7	25	11	2.3	0.4	<0.5	1.1	0.16
A-4	16.3	24	10	2.1	0.5	<0.5	0.9	0.15
A-3	14.2	22	9	2.0	0.6	<0.5	0.9	0.15
A-2	15.5	24	10	1.9	0.6	<0.5	0.9	0.14
A-1	18.5	29	12	2.2	0.6	<0.5	1.1	0.16

*

Tabla IV. 40. Contenido en Tierras Raras (ppm) en la sección de Caravaca.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
CA-13	11.3	12	11	1.3	0.6	<0.5	0.9	0.13
CA-12	17.3	29	14	2.5	0.7	<0.5	1.2	0.18
CA-11	19.5	31	14	2.8	0.5	<0.5	1.2	0.18
CA-10	19.3	32	15	2.7	0.8	<0.5	1.2	0.17
CA-9	20.9	39	17	3.1	1.0	<0.5	1.1	0.16
CA-8	18.7	31	14	2.6	0.7	<0.5	1.0	0.15
CA-7	29.7	52	23	4.5	1.1	0.5	1.5	0.22
CA-6	27.9	45	20	4.0	1.4	0.5	1.5	0.22
CA-5	25.7	39	16	2.9	0.8	<0.5	1.0	0.15
CA-K/T	4.0	7	<5	0.8	0.2	<0.5	0.5	<0.05
CA-4	14.9	24	11	2.2	0.9	<0.5	0.9	0.15
CA-3	14.8	25	12	2.1	0.6	<0.5	1.0	0.15
CA-2	14.4	25	11	2.2	0.5	<0.5	1.0	0.14
CA-1	14.2	23	11	2.0	0.7	<0.5	0.8	0.14

Tabla IV. 41. Contenido en Tierras Raras (ppm) en la sección de Monte Urko.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
URT-8	38.7	43	41	2.4	1.0	0.6	1.3	0.22
URT-6	32.2	46	33	3.2	0.9	0.6	1.3	0.25
URT-5	34.9	47	33	2.8	0.9	0.5	1.4	0.24
URT-4	35.0	60	24	3.1	0.8	0.6	1.2	0.23
URT-2	28.8	58	35	3.0	0.9	0.6	1.3	0.24
URT-1 K/T	55.5	98	36	4.1	1.0	0.6	1.8	0.16
UR-10	36.3	49	36	2.9	0.8	0.5	1.2	0.21
UR-11	32.3	47	37	2.3	0.6	0.5	1.2	0.21
UR-13	22.7	40	27	2.9	0.7	0.4	1.4	0.21
UR-14	35.1	44	32	2.1	0.8	0.5	1.2	0.19
UR-15	30.7	42	30	2.0	0.9	0.6	1.2	0.21
UR-16	29.3	55	32	2.8	0.9	0.6	1.5	0.26

Tabla IV. 42. Concentración de Tierras Raras (ppm) en la sección de Sopelana.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
SO-26	14.7	17	12	2.3	0.7	<0.5	1.0	0.15
SO-23	18.1	21	14	2.3	0.5	<0.5	1.1	0.18
SO-21	16.4	21	12	2.0	0.5	<0.5	1.0	0.16
SO-19	34.4	60	28	5.4	1.2	0.6	2.2	0.33
SO-17	36.9	67	30	5.5	1.2	0.7	2.5	0.38
SO-15	41.1	74	32	6.3	1.1	0.8	2.9	0.44
SO-14	34.4	60	28	4.9	1.1	0.7	2.3	0.35
SO-13	33.2	55	26	4.8	0.7	0.5	2.2	0.33
SO-12	36.1	57	21	3.7	0.8	0.5	1.8	0.27
SO-11	27.6	46	20	3.4	0.7	0.5	1.5	0.25
SO-10	38.8	68	28	4.4	0.8	0.5	2.1	0.32
SO-K/T	34.4	53	31	5.9	1.2	0.6	1.4	0.22
SO-9	25.2	48	19	3.5	0.6	<0.5	1.5	0.23
SO-8	20.6	36	16	2.7	0.6	<0.5	1.2	0.19
SO-7	18.8	31	13	2.3	0.4	<0.5	1.0	0.15
SO-5	19.2	34	13	2.5	0.5	<0.5	1.1	0.17
SO-3	20.6	36	16	2.8	0.7	<0.5	1.2	0.19

Tabla IV. 43. Concentración de Tierras Raras (ppm) en la sección de Zumaya.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
ZU-17	22.6	42	20	3.9	0.8	<0.5	1.7	0.26
ZU-16	29.6	51	24	4.5	0.7	0.6	2.1	0.32
ZU-15	28.5	51	23	4.5	0.8	0.5	1.9	0.29
ZU-14	28.6	54	24	4.5	0.8	0.7	2.1	0.32
ZU-13	29.7	55	22	3.5	0.8	0.5	1.9	0.28
ZU-K/T	47.1	67	45	6.3	0.5	0.5	1.6	0.27
ZU-12	24.7	43	20	3.5	0.7	<0.5	1.5	0.25
ZU-11	25.5	41	21	3.7	0.9	<0.5	1.6	0.26
ZU-9	23.1	40	18	3.3	0.6	<0.5	1.5	0.22
ZU-7	22.6	39	16	2.9	0.6	<0.5	1.3	0.22
ZU-4	23.7	42	17	3.2	0.7	<0.5	1.3	0.21

Tabla IV. 44. Concentración de Tierras Raras (ppm) en la sección de Hendaya.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
HY-10	34.8	31	33	2.8	0.6	0.3	0.8	0.23
HY-8	34.6	34	29	3.1	0.8	0.5	1.2	0.23
HY-6	43.2	49	41	2.9	0.9	0.7	1.3	0.21
HY-5	42.6	60	36	4.6	1.1	0.7	1.2	0.31
HY-3	46.6	57	46	4.1	1.1	0.9	1.6	0.19
HY-2	35.7	61	36	4.6	1.0	0.7	1.9	0.33
HY-1 K/T	43.1	66	49	3.8	1.1	0.6	1.7	0.21
HY-0	16.7	33	39	1.9	0.7	0.7	0.9	0.17
HY-11	6.5	12	5	0.8	0.2	<0.5	0.5	0.07
HY-12	36.5	31	39	1.8	0.6	0.3	0.9	0.33

Tabla IV. 45. Concentración de Tierras Raras (ppm) en la sección de Biarritz.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
B-1	28.0	44	21	1.9	0.8	0.3	1.0	0.14
B-4	30.0	43	22	2.3	0.9	0.3	1.1	0.15
B-5	26.5	52	21	2.7	0.9	0.5	1.9	0.19
B-6	30.3	56	24	2.3	1.0	0.6	2.0	0.19
B-7	34.0	51	23	2.1	0.9	0.4	1.2	0.16
B-8	31.0	53	23	3.7	0.9	0.5	1.9	0.18
B-9	45.0	53	24	3.0	0.9	0.8	1.5	0.17
B-10 K/T	25.0	45	24	2.3	0.9	0.5	1.0	0.14
B-11	27.0	41	22	2.0	0.8	0.4	0.9	0.13
B-12	20.7	38	15	2.7	0.6	0.4	1.3	0.17
B-14	30.0	32	21	1.7	0.6	0.5	0.9	0.22
B-15	20.6	35	15	2.6	0.5	0.4	1.3	0.20
B-17	25.0	36	21	2.6	0.6	0.5	0.9	0.21
B-19	21.8	40	16	2.8	0.7	0.4	1.3	0.19
B-21	21.7	41	16	2.9	0.7	0.4	1.3	0.19

Elementos del Grupo del platino (PGE) y Au

En la Tabla IV.46 se presentan los resultados obtenidos del análisis de los elementos del Grupo del Pt y Au en las distintas secciones estudiadas. En todas ellas cabe destacar los altos contenidos en estos elementos en las muestras que marcan el límite. Como se indicó en el apartado de Metodología, han sido diversas las técnicas analíticas empleadas para la determinación de estos elementos. De ahí que en la Tabla IV.46 se observen diferentes límites de detección. Sin embargo, el hecho de que varias muestras significativas hayan sido analizadas mediante las distintas técnicas, ha permitido corregir los resultados y, por tanto, presentar datos comparables.

Tabla IV.46. Concentración (ppb) de los elementos del grupo del Pt y Au en las diferentes secciones del tránsito K/T.

SECCION	MUESTRAS	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Agost	A-12	<1	<1	<1	3	<3	<0.1	<1
	A-11	1	1	1	3	<3	0.2	<1
	A-9	1	1	1	7	<3	0.5	3
	A-6	10	10	4	18	4	16.5	14
	A-K/T	23	43	12	27	5	24.4	26
	A-5	5	1	1	5	<3	1.1	3
	A-4	<1	<1	<1	5	<3	<0.1	3
	A-2	3	<1	<1	4	<3	<0.1	<1
Caravaca	CA-13	0.67	0.09	0.06	0.11	0.34	0.09	0.21
	CA-12	0.64	0.71	0.57	1.00	0.52	0.65	0.57
	CA-9	0.75	0.70	0.80	0.50	0.56	0.62	0.88
	CA-8	0.82	0.78	0.86	0.90	0.46	0.68	0.90
	CA-6	2.06	5.32	3.53	7.12	5.68	7.99	10.23
	CA-5	12.60	20.70	7.01	22.50	20.90	21.90	23.50
	CA-K/T	19.90	37.90	9.56	35.90	27.00	35.20	76.90
	CA-4	0.88	0.74	0.88	0.99	1.11	1.23	1.22
	CA-2	0.88	0.23	0.57	0.79	0.63	0.41	0.99
	CA-1	0.60	0.09	0.11	0.17	0.60	0.19	0.10
Monte Urko	URT-8	0.88	0.34	0.05	0.74	0.32	0.11	0.12
	URT-5	0.68	0.23	0.27	0.68	0.23	0.27	0.96
	URT-2	0.61	0.93	0.42	1.59	0.63	0.97	1.59
	URT-1K/T	2.43	1.98	1.23	6.00	1.28	2.20	6.00
	UR-10	1.01	0.62	0.11	0.91	0.91	0.62	0.31
	UR-11	0.93	0.31	0.12	0.39	0.57	0.23	0.22
	UR-14	0.48	0.25	0.13	0.92	0.38	0.12	0.31
	UR-15	0.44	0.08	0.09	0.43	0.02	0.03	0.16

Tabla IV.46. (Continuación).

SECCION	MUESTRAS	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Sopelana	SO-23	0.01	0.05	0.03	0.08	0.05	0.07	0.08
	SO-21	0.01	0.06	0.03	0.08	0.06	0.05	0.08
	SO-19	0.84	0.54	0.27	0.79	0.16	0.80	0.46
	SO-17	0.78	0.67	0.16	0.65	0.12	0.39	0.41
	SO-15	0.60	0.88	0.10	0.78	0.24	0.43	0.62
	SO-14	0.60	0.92	0.12	0.90	0.27	0.79	0.57
	SO-13	1.34	1.90	0.97	3.01	2.00	2.08	2.46
	SO-12	3.84	0.98	0.46	1.00	0.91	0.97	0.88
	SO-10	1.77	1.78	0.97	14.00	2.13	3.50	14.00
	SO-K/T	2.37	1.46	0.79	12.23	1.38	2.60	11.46
	SO-9	2.60	0.31	0.34	1.46	0.92	0.46	1.11
	SO-8	1.22	0.34	0.09	0.91	0.28	0.11	0.46
	SO-7	0.62	0.10	0.08	0.88	0.26	0.59	0.57
	SO-5	0.15	0.08	0.06	0.11	0.09	0.23	0.11
	SO-3	0.01	0.02	0.01	0.09	0.03	0.07	0.10
Zumaya	ZU-16	0.19	0.11	0.02	0.08	0.02	0.02	0.04
	ZU-14	1.18	0.34	0.13	0.23	0.20	0.23	0.33
	ZU-13	1.43	0.90	0.43	4.00	0.73	1.40	2.00
	ZU-K/T	6.24	2.89	1.70	7.40	3.40	8.70	4.40
	ZU-12	1.64	0.99	0.69	1.09	0.79	0.87	0.79
	ZU-11	1.53	0.33	0.24	0.31	0.24	0.33	0.25
	ZU-9	1.58	0.78	0.23	0.51	0.45	0.34	0.31
	ZU-7	0.12	0.10	0.09	0.07	0.03	0.01	0.05
Hendaya	HY-10	0.43	0.56	0.03	0.07	0.62	0.16	0.07
	HY-6	0.50	0.70	0.50	0.82	0.51	0.12	0.83
	HY-3	0.91	0.92	0.31	0.94	0.83	0.70	0.94
	HY-1K/T	1.02	1.05	0.91	1.08	1.06	0.99	1.03
	HY-0	0.05	0.76	0.32	0.11	0.84	0.67	0.19
	HY-12	0.02	0.06	0.05	0.07	0.06	0.16	0.06
Biarritz	B-1	0.01	0.05	-	0.09	0.04	0.06	0.06
	B-4	0.02	0.08	-	0.11	0.06	0.09	0.09
	B-7	0.06	0.20	-	0.25	0.23	0.26	0.25
	B-9	0.70	1.47	-	2.07	1.67	1.14	3.00
	B-10tK/T	1.50	2.22	-	3.58	2.73	2.30	4.58
	B-10mK/T	1.76	5.28	-	6.43	5.68	5.77	6.47
	B-11	0.03	0.16	-	0.20	0.12	0.21	0.20
	B-14	0.05	0.11	-	0.13	0.18	0.16	0.15
	B-17	0.04	0.03	-	0.11	0.02	0.13	0.13

Tabla IV.46. (Continuación). Contenido en Ir en la sección de Agost.

MUESTRAS	Pos. (cm)	Ir ppb	Error	MUESTRAS	Pos. (cm)	Ir ppb	Error
A-11	38	0.051	0.040	A-8b	7	0.837	0.089
A-10b	29	0.185	0.023	A-8.1	5	1.538	0.139
A-10.1	25	0.264	0.055	A-8	3.5	2.324	0.201
A-10	23	0.275	0.038	A-7.1	2.5	2.029	0.135
A-9b.2	21	0.272	0.045	A-7	1.5	11.699	0.570
A-9b.1	19	0.299	0.062	A-6	0.5	15.769	0.776
A-9b	17	0.405	0.098	A-K/T	0	24.800	1.257
A-9.2	15	0.471	0.077	A-5	-1	1.358	0.096
A-9.1	13	0.566	0.108	A-5a.2	-8	0.338	0.056
A-9	11	0.395	0.068	A-5a.1	-12	0.166	0.054
A-8b.2	10	0.463	0.084	A-4	-23	0.088	0.032
A-8b.1	9	1.150	0.146	A-3	-53	0.027	0.021

GEOQUIMICA DE LA FRACCION CARBONATADA

Los elementos traza de la fracción carbonatada se revelan como buenos marcadores paleoambientales en sedimentos pelágicos (Renard y Blanc, 1972; Renard, 1975, 1985), reflejando las condiciones del medio de depósito. Así, las crisis químicas del océano han dado como resultado variaciones en el contenido en elementos traza en la fracción carbonatada. Este es el caso del tránsito K/T, donde, el análisis de estos elementos aporta información, por tanto, sobre las condiciones en el medio de depósito. Los datos obtenidos de estos análisis se recogen en las Tablas IV.47 a IV.51.

No se ha realizado este estudio en las secciones de Biarritz y Hendaya puesto que un detallado análisis de la fase carbonatada en estas secciones se encuentra en los trabajos de Delacotte (1982) y Hadji (1986), respectivamente. Las muestras de la lámina de sedimento que marcan el tránsito no se han analizado debido a su bajo contenido en carbonatos, lo cual haría obtener resultados poco fiables.

Tabla IV.47. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en la sección de Agost.

Muestras	CaCO ₃	Insol.	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
A-11	87.09	12.91	3276	630	1556	252	621	2354	0	4	10
A-10	77.32	22.68	4343	697	266	462	749	2038	0	4	11
A-9	15.23	84.77	19333	2497	1591	8377	1095	1836	34	16	31
A-8	32.10	67.90	12224	1789	2199	1893	378	1169	5	7	17
A-6	24.90	75.10	17593	2107	1080	3722	421	1298	50	17	30
A-K/T											
A-5	65.63	34.37	3295	1203	7334	615	538	1593	4	3	6
A-4	75.36	24.64	2496	1131	1469	249	542	2089	2	3	5
A-3	75.56	24.44	2650	1025	243	522	580	2141	1	3	7

En la sección de Agost se produce un marcado incremento en el contenido en Sr y Mg al atravesar el límite, mientras que en las muestras terciarias más alejadas de éste (A-10 y A-11) se puede observar una disminución respecto a los niveles del Maastrichtiense. En relación con el resto de los elementos hay que destacar la disminución del contenido en Mn y Fe al atravesar el límite. El K, Ni, Cr y Zn se incrementan considerablemente, mientras que el contenido en Na varía según la muestra considerada, sin que se observen cambios significativos en relación con el límite K/T.

En la sección de Caravaca se produce, como en el caso de Agost, una disminución del contenido en Mn al atravesar el límite, aunque no en el caso del Fe. El aumento en Mg y Sr es igualmente muy elevado en las muestras suprayacentes al límite, sin embargo para las muestras CA-10 y CA-12 se puede observar igualmente un contenido más bajo en Sr que en las muestras del final del Cretácico. K, Cr, Ni y Zn aumentan también su contenido por encima del límite; en el caso del Na se produce también un ligero incremento.

Tabla IV.48. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en la sección de Caravaca.

Muestras	CaCO ₃	Insol	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
CA-12	70.25	29.75	4698	664	3023	770	642	2197	4	4	14
CA-10	72.92	27.08	5493	567	1430	773	870	2487	5	5	13
CA-8	59.09	40.91	6191	1028	1629	1182	951	2623	9	5	21
CA-7	35.08	64.92	11042	3779	3228	2486	497	1653	33	6	37
CA-6	35.91	64.09	11374	3793	2744	2347	410	1752	39	6	39
CA-5	30.17	69.83	13168	4512	2518	2876	396	1847	53	10	63
CA-K/T											
CA-4	62.57	37.43	4009	1072	1912	1103	463	1670	12	4	15
CA-3	75.51	24.49	2765	897	1892	887	589	2205	8	5	12
CA-1	73.76	26.24	2668	909	3042	637	504	1971	3	5	11

Tabla IV.49. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en la sección de Monte Urko.

Muestras	CaCO ₃	Insol	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Cr	Zn
URT-9	51.27	48.53	1922	535	259	622	937	2915	15	12
URT-8	43.24	56.76	2021	568	321	962	808	3311	18	14
URT-7	46.96	53.04	1908	667	318	777	862	3420	14	18
URT-6	42.56	57.44	1964	626	314	1207	828	3321	16	14
URT-5	35.39	64.61	1967	669	436	1194	679	3533	24	14
URT-4	28.54	71.46	2263	780	467	2037	796	3950	27	20
URT-3	27.99	72.01	2315	801	542	2640	832	4246	23	20
URT-2	25.55	74.45	2333	833	622	2630	859	3748	24	21
URT-1K/T										
UR-10	44.45	55.55	1734	910	283	821	524	3186	12	12
UR-11	54.96	45.04	1680	841	266	560	1015	3346	9	11
UR-14	49.34	50.66	1915	798	248	979	780	4222	7	11

En la sección de Monte Urko, al atravesar el límite, se produce un significativo incremento en la práctica totalidad de los elementos analizados excepto en Sr.

En Sopelana el comportamiento de los elementos traza es similar al de Monte Urko, con un incremento considerable de todos ellos al atravesar el límite excepto el Sr que disminuye ligeramente. En los niveles terciarios más alejados del límite se alcanza una menor concentración que la observada en las muestras del Maastrichtiense.

En la sección de Zumaya, el Fe experimenta un incremento considerable mientras que el Mn disminuye ligeramente. El Sr presenta también contenidos más bajos hacia el techo del intervalo muestrado para el terciario. En relación al resto de los elementos, hay que destacar como más significativos los incrementos de K y Ni al atravesar el límite.

Tabla IV.50. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en la sección de Sopelana.

Muestras	CaCO ₃	Insol	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
SO-27	90.66	9.34	3312	685	301	181	444	1867	7	2	13
SO-26	85.43	14.57	3323	594	362	273	487	1853	10	2	10
SO-25	76.63	23.37	3527	542	367	411	433	1587	19	2	10
SO-24	82.69	17.31	3371	560	345	315	547	1865	12	2	10
SO-22	84.50	15.50	3248	550	289	254	508	1808	11	1	8
SO-19	45.28	54.72	3268	617	1412	1202	1040	1532	8	6	16
SO-14	26.34	73.66	3758	818	1939	2505	823	1846	13	6	17
SO-12	63.30	36.70	2126	1046	2364	735	879	4505	5	4	12
SO-10	28.22	71.78	3650	807	2527	2169	1349	2617	42	8	23
SO-K/T											
SO-9	43.16	56.84	2167	960	1885	1293	982	1697	16	2	13
SO-8	60.33	39.67	1769	881	1336	772	917	1921	2	2	7
SO-7	59.05	40.95	1763	941	1484	896	867	1961	0	2	5
SO-5	57.56	42.44	2814	875	1814	900	950	1993	0	2	5
SO-3	57.84	42.16	1171	905	2784	772	885	2133	0	2	7

Tabla IV.51. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en la sección de Zumaya.

Muestras	CaCO ₃	Insol	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
ZU-16	45.17	54.83	8833	848	466	1877	980	5251	51	4	12
ZU-14	42.05	57.95	11327	962	593	2379	910	5794	28	5	11
ZU-13	29.47	70.53	9381	1073	814	3532	578	6089	48	6	14
ZU-K/T											
ZU-12	58.03	41.97	3339	1053	753	1257	760	3659	0	4	8
ZU-11	59.35	40.65	3336	1052	539	1121	830	3727	0	3	10
ZU-9	60.54	39.46	2927	1006	491	990	751	3180	1	2	9
ZU-7	58.10	41.90	3214	972	642	1158	756	3516	5	3	10

MATERIA ORGANICA

En la Tabla IV.52 se presentan los resultados obtenidos del análisis del C orgánico total (TOC %) en las secciones estudiadas. Como comentario a estos resultados hay que destacar que se produce un incremento del contenido en materia orgánica en el nivel del límite K/T, salvo en la sección de Monte Urko donde presenta contenidos similares a los niveles cretácicos y terciarios. En las restantes secuencias el aumento es significativo, sobre todo en las secciones de Agost, Sopelana y Biarritz en las que es evidente un cambio neto en relación al nivel terciario suprayacente al límite K/T. Más suave, aunque no por ello menos claro, es la variación en las secciones de Caravaca, Zumaya y Hendaya en las que el contenido en materia orgánica en los niveles terciarios es imponente.

Tabla IV.52. Contenido en C orgánico total (%).

Muestras	TOC	Muestras	TOC	Muestras	TOC	Muestras	TOC
AGOST		CARAVACA		MONTE URKO		SOPELANA	
A-11	0.05	CA-12	0.11	URT-8	0.07	SO-23	0.10
A-9	0.40	CA-10	0.08	URT-4	0.10	SO-19	0.05
A-6	0.08	CA-8	0.12	URT-2	0.08	SO-12	0.06
A-K/T	0.39	CA-5	0.23	URT-1K/T	0.08	SO-10	0.18
A-5	0.07	CA-K/T	0.27	URT-10	0.08	SO-K/T	0.43
A-3	0.10	CA-4	0.08	URT-13	0.06	SO-8	0.03
A-2	0.02	CA-1	0.10			SO-5	0.06
						SO-3	0.05
ZUMAYA		HENDAYA		BIARRITZ			
ZU-16	0.14	HY-10	0.10	B-2	0.11		
ZU-14	0.11	HY-8	0.07	B-5	0.06		
ZU-13	0.14	HY-2	0.09	B-9	0.06		
ZU-K/T	0.19	HY-1K/T	0.14	B-10K/T	0.40		
ZU-12	0.07	HY-11	0.05	B-11	0.06		
ZU-7	0.04			B-17	0.04		
ZU-3	0.05			B-19	0.21		

ISOTOPOS

Isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$)

En la Tabla IV.53 se recogen los resultados obtenidos del análisis isotópico de C y O de la muestra total en las distintas secciones. En el caso de la sección de Agost se ha realizado también un estudio isotópico sobre la materia orgánica cuyos resultados se presentan en la Tabla IV.54.

Tabla. IV. 53. Datos isotópicos de C y O obtenidos a partir del análisis de la muestra total. Los datos están expresados en ‰PDB.

SECCION	cm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	SECCION	cm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1. Agost				2. Caravaca			
A-13	+480	0.66	-2.37	CA-13	+60	1.57	-1.19
A-11b	+200	1.53	-1.81	CA-12	+18	0.96	-1.81
A-11	+38	1.59	-2.07	CA-11	+14	1.24	-1.24
A-10b	+29	1.06	-2.14	CA-10	+12	1.11	-1.60
A-10.2	+27	0.98	-1.80	CA-9	+9	0.70	-2.44
A-10.1	+25	0.72	-2.48	CA-8	+6	1.01	-1.87
A-10	+23	1.04	-1.89	CA-7	+4	0.83	-2.72
A-9b.2	+21	0.79	-2.33	CA-6	+2	0.58	-2.76
A-9b.1	+19	0.93	-2.21	CA-5	+1	0.27	-3.27
A-9b	+17	0.94	-1.78				
A-9.2	+15	0.86	-1.86	CA-K/T	0	0.79	-1.69
A-9.1	+13	0.93	-1.84				
A-9	+11	0.59	-1.62	CA-4	-1	1.91	-2.29
A-8b.1	+9	0.13	-1.97	CA-3	-3	1.99	-2.23
A-8b	+7	0.63	-1.89	CA-2	-8	1.84	-2.22
A-8.1	+5	0.14	-2.67	CA-1	-13	1.96	-2.06
A-8	+3.5	0.25	-3.09				
A-7.1	+2.5	0.41	-2.99	3. Monte Urko			
A-7	+1.5	-0.34	-3.41	URT-9	+28	0.09	-4.86
A-6	+0.5	-0.50	-3.49	URT-8	+20	0.65	-4.87
				URT-7	+14	0.23	-4.90
A-K/T	0	1.14	-2.43	URT-6	+9	-0.08	-4.99
				URT-5	+7	-0.26	-5.01
A-5	-1	1.39	-2.84	URT-4	+5	-0.54	-5.12
A-5b	-4	1.37	-1.26	URT-3	+4	-0.68	-5.20
A-5a.1	-12	1.56	-3.18	URT-2	+2	-0.78	-4.71
A-5a	-17	1.76	-2.37				
A-4	-23	1.89	-2.51	URT-1			
A-4a.1	-27	1.78	-2.64	(K/T)	0	-0.31	-4.36
A-4a	-33	1.70	-2.49				
A-3.1	-47	1.67	-2.47	UR-10	-2	1.53	-5.10
A-3	-53	1.74	-2.64	UR-11	-13	1.40	-4.94
A-3a	-63	1.58	-2.69	UR-13	-35	1.51	-5.10
A-2	-83	1.57	-2.55	UR-14	-65	1.47	-4.94
A-2a	-97	1.57	-2.66	UR-15	-138	1.27	-4.83
A-1a	-140	1.53	-2.63	UR-16	-210	1.02	-4.91

Tabla IV.53. (Continuación).

SECCION	cm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	SECCION	cm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
4.Sopelana				6.Hendaya			
SO-27	+160	1.77	-2.80	HY-10	+30	1.56	-2.25
SO-25	+102	1.57	-2.39	HY-8	+24	1.37	-2.12
SO-23	+82	2.09	-1.73	HY-7	+18	0.90	-2.13
SO-21	+62	1.91	-1.97	HY-6	+13	0.22	-3.05
SO-19	+32	0.49	-2.04	HY-5	+8	0.64	-2.74
SO-17	+22	-0.61	-3.03	HY-4	+6	-0.09	-3.47
SO-15	+14	-0.87	-3.15	HY-3	+4	-0.28	-3.94
SO-14	+12	-0.68	-3.44	HY-2	+2	-0.02	-3.68
SO-13	+8	-1.31	-3.55				
SO-12	+4	-1.65	-4.29	HY-1			
SO-11	+2	0.90	-5.90	(K/T)	0	-0.70	-4.77
SO-10	+1	-1.85	-5.26				
				HY-0	-1	0.80	-5.62
SO-K/T	0	-3.57	-5.14	HY-11	-2	-1.15	-3.49
				HY-12	-30	0.73	-2.44
SO-9	-1	1.44	-2.96				
SO-8	-8	1.85	-2.83	7.Biarritz			
SO-7	-38	1.85	-2.87	B-1	+33	0.99	-0.50
SO-5	-78	1.64	-2.71	B-2	+26	0.46	-1.10
SO-3	-118	1.71	-2.85	B-4	+16	0.36	-1.07
SO-1	-158	1.34	-3.12	B-5	+12	0.36	-1.09
5.Zumaya				B-6	+9	-1.67	-3.26
ZU-17	+28	0.99	-3.93	B-7	+6	-1.18	-2.82
ZU-16	+15	0.30	-4.26	B-8	+3	-1.80	-3.62
ZU-15	+12	0.62	-4.04	B-9	+2	-1.78	-3.01
ZU-14	+8	0.12	-4.58				
ZU-13	+1	-0.56	-5.58	B-10			
				K/T.t	+0.2	-0.21	-2.59
ZU-K/T	0	0.77	-2.92	K/T.m	0	0.94	-2.01
ZU-12	-3	1.60	-3.85	B-11	-1	1.67	-1.49
ZU-11	-12	1.65	-3.48	B-12	-3	1.92	-0.89
ZU-10	-23	1.70	-3.61	B-14	-20	1.92	-1.38
ZU-9	-28	2.05	-3.20	B-15	-35	1.65	-1.49
ZU-7	-43	2.02	-3.71	B-17	-60	1.45	-1.59
ZU-5	-63	1.60	-3.47	B-18	-70	1.41	-1.78
ZU-4	-73	1.61	-3.67	B-19	-80	1.55	-1.52
ZU-2	-97	1.65	-3.14	B-21	-100	1.58	-1.60
ZU-1	-108	1.71	-3.28				

Tabla IV.54. $\delta^{13}\text{C}$ del C orgánico en la sección de Agost (expresado en ‰ PDB).

Muestra	cm	$\delta^{13}\text{C}$	Muestra	cm	$\delta^{13}\text{C}$	Muestra	cm	$\delta^{13}\text{C}$
A-9.1	+13	-23.66	A-7.1	+2.5	-19.09	A-6	+0.5	-23.08
A-5	-1	-24.88	A-5.1	-12.0	-24.21			

Isótopos de Estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

En la Tabla IV.55 se expresan los datos isotópicos correspondientes a las fracciones silicatada y carbonatada. Se incluyen también otros datos como el contenido en carbonatos de cada muestra, la concentración de Sr en la fase silicatada, así como la del Rb. Se ha considerado que la fase silicatada es la diferencia al 100% respecto de la carbonatada, dado que la presencia ocasional de otros minerales (por otra parte no cuantificables) no desvirtúa esta consideración. De esta forma se presentan los datos necesarios para obtener la relación isotópica inicial de la muestra:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m - t \cdot \lambda \cdot ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$$

Siendo:

i: inicial

m: medida

t: $65 \cdot 10^6$ años

λ : $1.42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = \frac{\text{ppm Rb fracción silicatada} \times 0.2785}{\text{ppm Sr fracción silicatada} \times 0.0962}$$

Tabla IV. 55. Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las fracciones silicatada y carbonatada, % CaCO_3 y ppm de Sr y Rb en la fracción silicatada.

MUESTRA	%CaCO ₃	Sr (ppm)	Rb (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
				Fracción silicatada	Fracción carbonatada
AGOST					
A-11	87.09	23	155	0.68987	0.70785
A-10	77.32	50	88	0.70346	0.70790
A-9	15.23	396	35	0.70845	0.70799
A-8	32.10	300	93	0.70747	0.70797
A-6	24.90	381	89	0.70761	0.70794
A-K/T	18.00	1578	79	0.70773	0.70792
A-5	65.63	141	87	0.70660	0.70786
A-4	75.36	63	114	0.70326	0.70790
A-3	52.20	327	50	0.70768	0.70779
CARAVACA					
CA-12	70.25	73	77	-----	0.70804
CA-10	72.95	69	74	0.70549	0.70760
CA-8	59.09	76	54	0.70626	0.70790
CA-7	35.08	655	82	0.70747	0.70798
CA-6	35.91	378	92	0.70725	0.70783
CA-5	30.17	1289	85	0.70773	0.70792
CA-K/T	10.00	2341	13	0.70793	0.70782
CA-4	62.57	203	56	0.70727	0.70788
CA-3	75.51	172	73	0.70688	0.70795
CA-1	73.76	157	61	0.70693	0.70790

Tabla. IV. 55. Continuación.

MUESTRA	%CaCO ₃	Sr (ppm)	Rb (ppm)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
				Fracción silicatada	Fracción carbonatada
MONTE URKO					
URT-8	43.24	110	234	0.70485	0.70823
URT-5	35.39	124	266	0.70548	0.70817
URT-2	25.55	163	236	0.70718	0.70817
URT-1K/T	6.61	191	250	0.71095	0.70844
URT-10	44.45	125	218	0.70560	0.70792
URT-11	54.96	98	231	0.70318	0.70811
URT-14	49.34	126	209	0.70562	0.70818
SOPELANA					
SO-19	45.28	72	205	0.70371	0.70810
SO-14	26.34	130	195	0.70856	0.70806
SO-12	63.30	161	310	0.70768	0.70805
SO-10	28.22	173	170	0.70674	0.70808
SO-K/T	10.12	97	120	0.71015	0.70838
SO-9	43.16	166	144	0.70899	0.70832
SO-8	60.33	147	171	0.70605	0.70800
SO-7	59.05	91	151	0.70472	0.70808
ZUMAYA					
ZU-16	45.17	175	208	0.70680	0.70794
ZU-14	42.05	147	183	0.70689	0.70800
ZU-13	29.47	196	207	0.70778	0.70819
ZU-K/T	13.00	1683	72	0.70808	0.70823
ZU-12	58.03	148	179	0.70684	0.70766
ZU-11	59.35	145	152	0.70609	0.70780
ZU-9	60.54	319	170	0.70753	0.70775
ZU-7	58.10	177	157	0.70676	0.70804
HENDAYA					
HY-8	61.21	110	149	0.70537	0.70784
HY-6	45.62	137	237	0.70579	0.70793
HY-2	20.90	236	221	0.70716	0.70794
HY-1K/T	19.90	152	235	0.70876	0.70794
HY-11	28.10	19	14	0.70695	0.70791
BIARRITZ					
B-5	45.87	135	216	0.70593	0.70803
B-7	27.51	267	232	0.70823	0.70810
B-9	23.99	267	222	0.70876	0.70813
B-10K/T	6.73	175	236	0.70938	0.70805
B-11	52.30	155	231	-----	0.70892
B-14	58.39	64	236	0.70927	0.70804
B-17	52.10	92	234	0.70282	0.70805

Isótopos de Samario-Neodimio

Tabla IV.56. Relación isotópica Sm-Nd en diferentes secciones (RI es la relación inicial hace 65 m.a.).

SECCION	Muestras	cm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	RI 65 m.a.
1. Agost	A-13	+ 480.0	0.512165 ± 20	0.106	0.512120
	A-7.1	+ 2.5	0.512149 ± 12	0.107	0.512100
	A-6	+ 0.5	0.512135 ± 5	0.106	0.512090
	A-4	- 23.0	0.512165 ± 20	0.127	0.512110
3. Sopelana	SO-23	+ 82	0.512048 ± 23	0.099	0.512000
	SO-21	+ 62	0.512048 ± 9	0.101	0.512000
4. Zumaya	ZU-14	+ 8	0.512075 ± 8	0.113	0.511960
	ZU-13	+ 1	0.512067 ± 7	0.106	0.512022
	ZU-10	- 23	0.512015 ± 21	0.118	0.512060
5. Biarritz	B-3	+ 21	0.512100 ± 16	0.026	0.511943
	B-21	- 100	0.511990 ± 36	0.109	0.512089

IV.2. OTROS INTERVALOS TEMPORALES

En este Apartado se recogen los resultados obtenidos del estudio de otros intervalos temporales, el cual presenta un doble interés. De una parte, la caracterización mineralógica y geoquímica de las discontinuidades Paleoceno/Eoceno y Eoceno/Oligoceno, y de otra su comparación con el tránsito Cretácico/Terciario. Con el fin de realizar un estudio comparativo, se han analizado también determinados tipos de sedimentos de superficies de hardground, niveles de condensación y oolitos ferruginosos entre otros. Este estudio no se ha realizado con la misma profundidad que en el caso del tránsito Cretácico/Terciario, dado que este último es el objetivo fundamental de esta Memoria.

IV.2.1. PALEOCENO/EOCENO

Durante el período correspondiente al tránsito Paleoceno/Eoceno (P/E) se produjeron un serie de cambios medioambientales a escala global como resultado de los eventos tectónicos acaecidos en esta edad. El comienzo del Eoceno se caracterizó por una fuerte reorganización en la tectónica de placas (Hays y Pitman, 1973; Rona y Richardson, 1978).

Con la nueva configuración oceánica tuvieron lugar una serie de eventos que incluyen, entre otros, un incremento de la actividad hidrotermal, calentamiento global, reducción de la intensidad de circulación atmosférica, así como cambios en la circulación oceánica (Rea et al., 1990). Desde el punto de vista biológico, en los océanos no se produjo una extinción masiva de los foraminíferos planctónicos, como al final del Cretácico, aunque sí cambios graduales y cambios en este tipo de fauna. Los foraminíferos bentónicos que habían resultado poco afectados en la crisis finicretácica sufren una extinción significativa en respuesta al calentamiento global y a los cambios paleoceanográficos (Kennett y Stott, 1991).

Estos cambios no siempre se han encontrado bien reflejados en el registro geológico que ofrecen las secuencias de esta edad, debido a la presencia frecuente de hiatos sedimentarios e intervalos de disolución. En España existen algunas secciones relativamente completas como la de Campo (Pirineo) (Molina et al., en prensa), Zumaya (Cuenca Vasco-Cantábrica) (Canudo y Molina, 1992a) o Caravaca (Cordilleras Béticas) (Canudo y Molina, 1992b). Para su estudio en esta Memoria se han seleccionado las secciones de Zumaya y Caravaca; en primer lugar porque sobre ellas se ha realizado el estudio del tránsito K/T, lo cual aumenta su interés desde el punto de vista comparativo, y también porque estas secciones han sido propuestas, junto con la de Campo, a la Subcomisión Internacional de Estratigrafía del Paleógeno como candidatas al estratotipo del límite Paleoceno/Eoceno.

Los antecedentes sobre el estudio mineralógico y geoquímico de estas secciones son hasta el momento muy reducidos, y se refieren tan sólo a datos preliminares presentados por Martínez Ruíz et al. (1992f, g).

Zumaya

Desde el punto de vista litológico, la sección está constituida por turbiditas siliciclásticas y carbonatadas intercaladas con lutitas y con calizas pelágicas y hemipelágicas (Pujalte et al. 1989). Contando con una detallada datación micropaleontológica realizada por

Canudo y Molina (1992 a) se muestrearon los niveles correspondientes a esta edad. En la sección no existe un nivel neto que marque el tránsito, como en el caso del límite K/T, puesto que tampoco existe un criterio internacionalmente aceptado para definirlo. Se han propuesto diferentes criterios micropaleontológicos para definir la base del Eoceno, debido a lo cual habría que considerar un intervalo de tránsito.

Se han muestreado los niveles autóctonos y no los correspondientes a turbiditas. Los minerales fundamentales son calcita, filosilicatos, cuarzo y trazas de feldespatos. Las variaciones más importantes corresponden la disminución del contenido en calcita y un incremento significativo del contenido en cuarzo en los niveles de disolución (muestras ZU-18.5 P/E y ZU-20.5 P/E) (Tabla IV. 57).

Tabla IV.57. Mineralogía total de la sección del Paleoceno/Eoceno en Zumaya.

Muestras	Cal	Qtz	CM	Muestras	Cal	Qtz	CM
ZU-90 P/E	33	36	31	ZU-18 P/E	55	11	34
ZU-84 P/E	64	20	16	ZU-17 P/E	41	18	41
ZU-80 P/E	31	30	39	ZU-16 P/E	60	15	25
ZU-77 P/E	39	25	36	ZU-15 P/E	51	17	32
ZU-40 P/E	69	8	23	ZU-14 P/E	55	15	30
ZU-35 P/E	53	10	37	ZU-13 P/E	55	15	30
ZU-32 P/E	62	9	29	ZU-11.4 P/E	46	13	41
ZU-30 P/E	63	6	31	ZU-10 P/E	37	16	47
ZU-28 P/E	50	8	42	ZU-8.5 P/E	41	16	43
ZU-26 P/E	70	10	20	ZU-8 P/E	50	14	36
ZU-24 P/E	76	8	16	ZU-7 P/E	45	17	38
ZU-23.5 P/E	77	10	13	ZU-5.5 P/E	60	13	37
ZU-23 P/E	63	13	24	ZU-4 P/E	37	20	43
ZU-20.5 P/E	8	22	70	ZU-3 P/E	35	16	49
ZU-20 P/E	21	28	51	ZU-1 P/E	35	16	49
ZU-19.5 P/E	12	22	66	ZU-0 P/E	35	15	50
ZU-19 P/E	6	25	69	ZU-00b P/E	68	14	18
ZU-18.5 P/E	1	31	66				

* Se ha tomado como posición 0 m la muestra ZU-0, la muestra ZU-00b está a 3 m bajo la anterior y para el resto, la sigla de la muestra expresa su distancia en m respecto de la ZU-0.

En relación con los minerales de la arcilla, aparecen esencialmente esmectitas, interestratificados illita-esmectita, illita, clorita y caolinita.

Los resultados obtenidos del análisis químico de la muestra total en esta sección se recogen en las Tablas IV.58 a IV.61.

Tabla IV.58. Elementos mayoritarios (%) en el intervalo Paleoceno/Eoceno de la sección de Zumaya.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUM A
ZU-84 P/E	32.3	6.16	31.0	0.80	0.19	1.07	1.85	0.03	0.25	0.07	26.4	100.2
ZU-80 P/E	50.4	11.20	14.4	1.68	0.26	2.00	3.49	0.02	0.47	0.06	15.9	100.0
ZU-77 P/E	36.5	7.11	27.9	0.67	0.22	1.30	1.67	0.07	0.28	0.07	24.2	100.1
ZU-40 P/E	19.7	6.64	37.6	0.89	0.18	1.04	2.15	0.15	0.23	0.09	31.7	100.5
ZU-35 P/E	29.6	11.00	26.7	1.10	0.22	2.10	2.38	0.04	0.36	0.08	26.5	100.3
ZU-32 P/E	23.0	8.31	33.3	1.00	0.20	1.48	2.07	0.08	0.26	0.10	30.5	100.5
ZU-26 P/E	26.0	9.77	29.8	1.04	0.27	1.91	2.73	0.10	0.32	0.09	27.9	100.1
ZU-23.5 P/E	17.9	5.56	38.6	0.82	0.18	0.82	2.11	0.19	0.19	0.09	33.4	100.0
ZU-19.5 P/E	50.3	19.90	5.6	1.59	0.26	2.92	6.78	0.04	0.69	0.09	12.3	100.6
ZU-18 P/E	26.8	9.51	28.1	1.34	0.25	1.91	4.64	0.13	0.32	0.12	27.0	100.3
ZU-17 P/E	37.1	13.20	20.0	1.31	0.37	2.51	3.30	0.10	0.50	0.07	21.4	100.0
ZU-15 P/E	36.5	11.90	21.8	1.19	0.32	2.50	2.84	0.09	0.43	0.06	22.4	100.2
ZU-10 P/E	38.8	11.90	19.9	1.63	0.41	2.38	3.72	0.07	0.46	0.06	20.6	100.1
ZU-00b P/E	27.8	8.39	31.0	0.89	0.29	1.59	2.56	0.14	0.30	0.06	27.7	100.8

Los cambios geoquímicos más significativos suceden en torno a los niveles de disolución, aunque en el apartado de discusión se tratarán los resultados obtenidos del análisis de la muestra total, teniendo en cuenta la normalización de acuerdo con el porcentaje en carbonatos, para poner de manifiesto las variaciones reales de concentración a lo largo del intervalo muestreado. Se ha realizado también el análisis de los elementos del grupo del Pt, sin que se hayan detectado concentraciones superiores a 1 ppb (límite de detección de la técnica empleada), así como de los elementos traza de la fase carbonatada (Tabla IV.61).

Tabla IV.59. Elementos traza (ppm) en el intervalo Paleoceno/Eoceno en Zumaya.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
ZU-84 P/E	2	60	5.9	58	48	4	22	36.0	48.0	<10	4	5	61	760
ZU-80 P/E	3	90	9.5	76	76	6	38	36.0	82.0	20	3	4	107	440
ZU-77 P/E	2	70	6.1	58	50	8	33	36.0	65.0	<10	2	5	72	622
ZU-40 P/E	3	60	6.4	50	38	8	33	13.0	46.0	<10	5	3	36	867
ZU-35 P/E	4	107	9.3	76	74	8	93	19.8	60.9	<10	11	1	97	802
ZU-32 P/E	3	71	7.6	51	55	6	49	26.8	63.1	<10	2	2	73	841
ZU-26 P/E	4	100	8.6	73	55	9	48	23.0	59.3	<10	2	2	84	838
ZU-23.5 P/E	3	50	5.1	45	31	5	67	34.7	111.0	<10	2	2	39	804
ZU-19.5 P/E	7	164	15.7	152	95	21	36	9.9	76.7	<10	13	3	184	313
ZU-18 P/E	4	72	9.4	65	61	20	71	83.6	115.0	13	2	2	82	702
ZU-17 P/E	6	115	10.8	87	84	23	76	22.7	85.2	<10	6	2	111	620
ZU-15 P/E	4	113	10.3	85	83	8	73	20.6	84.2	<10	3	1	110	685
ZU-10 P/E	2	77	9.6	69	72	16	82	38.2	127.0	<10	4	<1	113	594
ZU-00b P/E	3	70	7.4	58	51	6	31	20.0	43.0	<10	4	4	70	674

Tabla IV.59. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
ZU-84 P/E	<10	48	<10	<5	<0.5	<1	0.7	5	298	1.6	<1	<3	<2	3.8	1.0
ZU-80 P/E	<10	74	21	<5	<0.5	<1	1.0	9	388	2.1	1	<3	<2	6.7	1.6
ZU-77 P/E	<10	41	10	<5	<0.5	1	1.3	6	118	1.7	<1	<3	<2	4.1	1.2
ZU-40 P/E	13	27	<10	<5	<0.5	<1	0.8	5	101	1.0	<1	<3	<2	3.8	0.8
ZU-35 P/E	11	56	<10	<5	<0.5	<1	0.9	10	568	1.7	<1	3	9	6.0	1.2
ZU-32 P/E	<10	29	10	<5	<0.5	1	0.7	7	511	1.2	<1	<3	8	5.0	0.9
ZU-26 P/E	<10	41	<10	<5	<0.5	<1	1.0	8	510	1.7	<1	<3	6	6.0	1.1
ZU-23.5 P/E	<10	39	21	<5	<0.5	1	0.5	4	174	1.3	<1	<3	29	4.0	0.9
ZU-19.5 P/E	21	124	19	<5	<0.5	<1	3.1	16	768	3.0	1	4	6	13.0	2.2
ZU-18 P/E	13	55	<10	<5	<0.5	<1	1.0	8	522	1.9	<1	<3	6	6.0	1.1
ZU-17 P/E	27	91	14	<5	<0.5	<1	1.0	11	653	2.1	1	3	14	8.0	1.7
ZU-15 P/E	21	73	15	<5	<0.5	<1	1.1	9	678	2.5	1	3	9	8.0	1.7
ZU-10 P/E	<10	106	11	<5	<0.5	<1	1.0	9	768	3.3	1	<3	8	8.0	1.3
ZU-00b P/E	18	43	16	<5	<0.5	<1	1.0	7	81	1.5	<1	<3	<2	4.9	0.8

Tabla IV.60. Concentración de Tierras Raras (ppm) en el intervalo Paleoceno/Eoceno de la sección de Zumaya.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
ZU-84 P/E	18.3	27	13	2.4	0.7	<0.5	1.2	0.17
ZU-80 P/E	24.1	39	14	2.8	0.5	<0.5	1.5	0.23
ZU-77 P/E	18.7	28	11	2.3	0.6	<0.5	1.2	0.17
ZU-40 P/E	22.3	32	18	3.1	0.9	0.5	1.3	0.19
ZU-35 P/E	22.8	36	16	2.9	0.4	<0.5	1.4	0.21
ZU-32 P/E	24.5	40	18	3.5	0.7	<0.5	1.4	0.21
ZU-26 P/E	24.5	38	18	2.9	0.6	<0.5	1.3	0.19
ZU-23.5 P/E	17.7	28	14	2.5	0.6	<0.5	1.1	0.17
ZU-19.5 P/E	39.6	88	33	6.0	1.1	0.7	2.3	0.35
ZU-18 P/E	25.7	44	21	4.5	1.2	0.7	2.0	0.28
ZU-17 P/E	26.4	44	19	3.5	0.5	<0.5	1.6	0.24
ZU-15 P/E	24.8	44	18	3.0	0.5	<0.5	1.4	0.21
ZU-10 P/E	22.7	39	17	2.8	0.5	<0.5	1.2	0.19
ZU-00b P/E	18.2	29	12	2.4	0.7	<0.5	1.2	0.17

Tabla IV.61. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en el intervalo Paleoceno/Eoceno de la sección de Zumaya.

Muestras	CaCO ₃	Insol.	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
ZU-90 P/E	51.56	48.44	4364	1107	741	976	872	4156	56	6	15
ZU-84 P/E	55.95	44.05	2844	1007	381	867	693	3434	38	9	13
ZU-80 P/E	29.56	70.44	2589	1049	811	2029	860	3394	60	6	25
ZU-77 P/E	52.33	47.67	1801	822	508	932	1137	2868	68	7	11
ZU-40 P/E	72.89	27.11	1781	1016	792	505	2007	1985	18	2	10
ZU-35 P/E	51.51	48.49	1925	1121	1253	1162	665	1176	62	4	8
ZU-32 P/E	62.57	37.43	2037	1087	636	600	1014	1400	14	2	7
ZU-26 P/E	56.38	43.62	1955	1079	1308	874	1450	933	16	5	8
ZU-24 P/E	73.81	26.19	1888	966	1014	451	1799	1821	25	3	8
ZU-23.5 P/E	71.43	28.57	1944	964	987	351	2139	2049	17	2	8
ZU-18 P/E	52.94	47.06	2022	1076	514	1838	1787	1889	21	6	7
ZU-17 P/E	37.57	62.43	2607	1156	1182	2570	1806	1586	38	5	11
ZU-16 P/E	51.78	48.22	1668	1027	667	1922	2466	2176	23	12	7
ZU-15 P/E	40.71	59.29	1947	1158	936	4351	1616	1667	35	4	9
ZU-14 P/E	49.23	50.77	1618	1052	1294	4710	2171	1733	20	7	8
ZU-13 P/E	49.54	50.46	1702	1038	1311	3441	1724	1666	52	6	8
ZU-11.4 P/E	44.34	55.56	1932	1188	1464	2898	2259	1828	23	4	8
ZU-10 P/E	36.19	63.81	1958	1179	1008	2248	1457	1791	45	5	8
ZU-3	36.73	63.27	1860	1070	1852	1787	1677	1437	33	4	8
ZU-00b P/E	66.46	33.54	1188	784	913	669	1814	1733	26	5	7

Caravaca

El tránsito Paleoceno/Eoceno aflora en Caravaca también en el Barranco del Gredero. La litología de la secuencia es esencialmente margosa. La mineralogía total está compuesta fundamentalmente por calcita, cuarzo, filosilicatos y cantidades traza de feldespatos (Tabla IV.62).

Los estudios geoquímico y mineralógico de este intervalo se han llevado a cabo teniendo en cuenta la datación bioestratigráfica realizada por Canudo y Molina (1992b). Los antecedentes sobre la geoquímica se deben tan sólo a datos preliminares presentados por Martínez Ruíz et al. (1992g). Los resultados obtenidos del análisis mineralógico y geoquímico de este intervalo se presentan en las Tablas IV.63 a IV.66, y se tratarán en el apartado de Discusión teniendo en cuenta su normalización de acuerdo con el porcentaje en carbonatos. Como en el caso de la sección de Zumaya, no se han detectado para este intervalo concentraciones de los elementos del grupo del Pt superiores al límite de detección de la técnica empleada (1 ppb).

Tabla IV.62. Mineralogía total de la sección del Paleoceno/Eoceno en Caravaca.

Muestra	metros	Cal	Qtz	Kfs	CM	Muestras	metros	Cal	Qtz	Kfs	CM
CA-42 P/E	20.0	80	8	-	12	CA-27 P/E	14.8	21	31	<5	44
CA-40 P/E	19.5	80	11	-	9	CA-25 P/E	13.8	17	15	<5	64
CA-38 P/E	19.0	85	7	-	8	CA-24 P/E	12.8	16	25	<5	56
CA-36 P/E	18.9	58	10	<5	31	CA-21 P/E	10.6	10	18	<5	69
CA-35 P/E	18.7	50	45	<5	<5	CA-20 P/E	9.0	67	5	<5	27
CA-34 P/E	18.5	35	24	<5	38	CA-19 P/E	8.0	78	18	<5	<5
CA-32 P/E	17.5	30	39	6	25	CA-17 P/E	6.3	89	<5	-	<5
CA-31 P/E	17.3	21	48	<5	26	CA-15 P/E	5.5	72	6	-	22
CA-30 P/E	16.8	20	20	<5	56	CA-14 P/E	5.0	71	<5	-	27
CA-29 P/E	16.4	20	20	<5	58	CA-12 P/E	4.2	88	<5	-	9
CA-28 P/E	15.5	23	56	6	15	CA-9 P/E	2.2	84	6	-	10

* La posición de las muestras viene expresada según la distancia en metros respecto a un nivel de referencia en la sección tomado como 0.

Tabla IV.63. Concentración de elementos mayoritarios (%) en el intervalo Paleoceno/Eoceno en la sección de Caravaca.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
CA-40 P/E	13.4	2.65	44.0	1.18	0.07	0.50	1.34	0.08	0.14	0.21	36.0	99.8
CA-36 P/E	23.6	4.79	34.0	1.59	0.17	1.09	2.35	0.08	0.25	0.13	31.0	99.3
CA-34 P/E	41.4	8.92	19.1	2.40	0.31	2.06	4.15	0.04	0.47	0.09	21.2	100.4
CA-32 P/E	57.2	6.83	15.3	1.36	0.50	1.79	1.77	0.03	0.52	0.08	14.8	100.3
CA-30 P/E	49.5	13.3	10.9	2.79	0.39	2.70	4.58	0.02	0.61	0.05	15.2	100.1
CA-27 P/E	49.7	14.0	10.7	2.63	0.39	2.78	4.08	0.02	0.63	0.05	15.2	100.3
CA-25 P/E	47.9	13.8	10.3	2.58	0.36	2.74	5.02	0.04	0.64	0.07	16.8	100.4
CA-24 P/E	51.3	14.5	9.0	2.57	0.48	2.91	4.97	0.02	0.67	0.05	13.6	100.2
CA-21 P/E	53.1	16.9	5.6	3.03	0.54	3.25	5.20	0.02	0.71	0.04	12.1	100.5
CA-20 P/E	16.5	5.16	39.0	1.26	0.17	0.44	1.76	0.10	0.20	0.20	35.2	100.2
CA-19 P/E	20.1	1.88	42.0	0.83	0.16	0.54	0.86	0.04	0.15	0.06	33.6	100.3
CA-17 P/E	9.15	1.97	47.5	0.92	0.06	0.20	0.79	0.12	0.08	0.13	39.2	100.3
CA-15 P/E	20.2	4.46	37.6	1.82	0.20	0.53	1.54	0.06	0.19	0.13	33.5	100.4
CA-14 P/E	17.1	4.71	38.8	1.54	0.17	0.46	1.77	0.11	0.18	0.17	35.0	100.2
CA-9 P/E	12.3	2.95	44.6	0.97	0.20	0.42	0.99	0.10	0.13	0.13	37.4	100.4

Tabla IV.64. Concentración de elementos traza (ppm) en el intervalo Paleoceno/Eoceno de la sección de Caravaca.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
CA-40 P/E	3	34	3.6	42	41	3	46	10.3	35.1	<10	2	1	29	648
CA-36 P/E	2	56	4.9	51	36	7	41	12.0	36.5	<10	2	4	40	644
CA-34 P/E	4	118	8.2	72	59	7	75	12.9	62.9	<10	2	5	76	547
CA-32 P/E	3	103	5.8	63	82	5	217	19.3	46.2	<10	2	3	76	407
CA-30 P/E	5	127	11.2	80	70	22	52	17.0	69.0	<10	4	9	131	356
CA-27 P/E	4	150	11.5	96	72	12	42	19.7	58.0	<10	2	7	129	397
CA-25 P/E	5	99	11.8	66	73	20	74	16.7	74.5	<10	3	1	125	342
CA-24 P/E	4	151	11.5	91	67	17	43	15.6	67.9	<10	6	7	141	334
CA-21 P/E	5	160	13.5	103	73	11	45	19.3	63.4	<10	11	9	166	207
CA-20 P/E	2	34	5.7	48	64	4	45	35.2	70.4	<10	2	2	21	814
CA-19 P/E	<1	41	2.0	27	34	6	115	8.3	34.4	<10	7	2	23	532
CA-17 P/E	1	37	2.6	30	21	4	30	20.6	33.1	<10	2	4	18	987
CA-15 P/E	2	62	4.6	41	47	5	34	18.5	55.2	<10	2	6	18	955
CA-14 P/E	2	52	5.5	47	52	6	39	26.9	62.8	<10	2	2	19	1030
CA-9 P/E	2	44	3.3	39	36	4	28	13.1	34.0	<10	2	5	26	891

Tabla IV.64. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
CA-40 P/E	16	45	23	<5	<0.5	<1	0.3	1	935	1.4	<1	<3	3	3.0	1.4
CA-36 P/E	31	69	20	<5	<0.5	<1	0.5	3	1430	3.1	<1	<3	2	4.4	2.2
CA-34 P/E	28	139	17	<5	<0.5	<1	0.8	6	1070	4.3	1	<3	9	8.0	2.2
CA-32 P/E	28	262	21	<5	<0.5	<1	0.7	4	334	8.0	1	<3	18	10.0	2.6
CA-30 P/E	30	174	22	<5	<0.5	<1	1.3	10	372	4.6	1	4	8	10.0	3.5
CA-27 P/E	23	168	27	<5	<0.5	<1	1.2	10	546	5.3	1	3	10	11.0	3.7
CA-25 P/E	26	174	20	<5	<0.5	<1	1.0	9	687	4.5	1	3	11	11.0	2.3
CA-24 P/E	43	203	19	<5	<0.5	<1	1.4	10	544	6.4	1	5	11	12.0	3.0
CA-21 P/E	31	170	20	<5	<0.5	<1	1.7	12	294	4.9	1	<3	15	12.0	2.7
CA-20 P/E	<10	38	<10	<5	<0.5	<1	0.2	2	900	1.1	<1	<3	2	3.0	1.2
CA-19 P/E	22	81	13	<5	<0.5	<1	0.4	1	25	2.2	<1	<3	2	4.0	1.4
CA-17 P/E	20	12	11	<5	<0.5	<1	0.2	1	713	0.8	<1	<3	8	1.4	1.0
CA-15 P/E	14	42	11	<5	<0.5	<1	0.2	2	522	1.5	<1	<3	5	3.1	0.9
CA-14 P/E	24	16	<10	<5	<0.5	<1	0.2	2	895	0.9	<1	<3	4	3.0	1.2
CA-9 P/E	<10	14	22	<5	<0.5	<1	0.2	1	626	1.0	<1	<3	3	2.1	0.5

Tabla IV. 65. Concentración de Tierras Raras (ppm) en el intervalo Paleoceno/Eoceno en Caravaca.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
CA-40 P/E	16.3	20	14	2.7	0.5	<0.5	1.4	0.22
CA-36 P/E	22.3	35	18	3.4	0.9	0.5	1.8	0.27
CA-34 P/E	30.0	61	28	5.4	0.9	0.6	2.1	0.32
CA-32 P/E	30.6	59	27	5.1	0.9	0.6	2.5	0.38
CA-30 P/E	30.7	54	24	4.6	0.9	0.6	2.2	0.34
CA-27 P/E	33.2	60	27	5.1	1.1	0.7	2.5	0.38
CA-25 P/E	31.2	59	27	4.9	1.0	0.6	2.5	0.38
CA-24 P/E	36.3	68	30	5.5	0.9	0.7	2.4	0.36
CA-21 P/E	36.1	66	30	5.6	1.1	0.8	2.7	0.40
CA-20 P/E	20.2	29	15	2.9	0.5	<0.5	1.5	0.22
CA-19 P/E	14.8	23	11	2.4	0.4	<0.5	1.1	0.17
CA-17 P/E	12.6	15	9	1.7	0.7	<0.5	1.1	0.17
CA-15 P/E	19.5	24	15	2.8	0.9	<0.5	1.4	0.23
CA-14 P/E	18.7	26	15	3.0	0.7	0.5	1.5	0.22
CA-9 P/E	15.2	17	12	2.2	0.5	<0.5	1.2	0.19

Tabla IV.66. Concentración de elementos traza (ppm) en la fase carbonatada, CaCO₃ (%) e insolubles (%) en el Paleoceno/Eoceno de la sección de Caravaca.

Muestras	m	CaCO ₃	Insol	Mg	Sr	Na	K	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn
CA-42 P/E	20.0	77.41	22.59	2867	724	739	543	701	1226	12	3	6
CA-40 P/E	19.5	79.06	20.94	2650	692	978	462	910	1090	13	2	7
CA-38 P/E	19.0	78.87	21.13	2686	697	787	397	1015	1126	11	3	5
CA-36 P/E	18.9	67.16	32.84	4108	739	984	672	736	864	19	2	9
CA-35 P/E	18.7	41.21	58.79	5272	656	1004	688	731	1915	212	10	11
CA-34 P/E	18.5	35.12	64.88	9307	1098	2785	2094	611	1070	51	5	9
CA-32 P/E	17.5	27.24	72.76	8703	956	2220	1816	438	561	198	11	15
CA-31 P/E	17.3	23.05	76.95	12470	938	2616	2180	340	395	197	12	13
CA-30 P/E	16.8	19.52	80.48	1545	1055	5863	4521	402	402	86	6	11
CA-29 P/E	16.4	25.41	74.59	16443	1364	4227	3328	406	372	66	5	7
CA-28 P/E	15.5	19.01	80.99	9020	1004	2022	1742	246	471	44	19	10
CA-27 P/E	14.8	20.60	79.40	15418	972	3474	3077	350	363	125	7	7
CA-25 P/E	13.8	19.82	80.18	1138	970	8527	4194	533	444	96	6	7
CA-24 P/E	12.8	18.27	81.73	19358	871	7368	4371	368	537	132	7	9
CA-20 P/E	9.0	70.86	29.14	3274	966	2750	552	1215	1062	11	4	8
CA-19 P/E	8.0	75.97	24.03	3952	607	1150	254	515	1213	112	7	5
CA-17 P/E	6.3	87.94	12.06	1939	1049	592	358	1149	892	8	1	5
CA-15 P/E	5.5	71.43	28.57	2935	1177	1682	715	637	523	13	2	4
CA-14 P/E	5.0	72.08	27.92	2905	1201	2170	770	1099	420	4	6	4
CA-12 P/E	4.2	79.89	20.11	2578	1025	854	494	1123	805	7	1	5
CA-6 P/E	0.0	82.89	17.11	2661	934	1421	401	1137	758	12	2	4

IV.2.2. EOCENO/OLIGOCENO

El estudio de esta discontinuidad se ha realizado en la sección de Torre Cardela, perteneciente al Subbético medio de las Cordilleras Béticas, de acuerdo con las dataciones micropaleontológicas realizadas por Molina (1979, 1986). Otros antecedentes de esta sección se deben a Martínez Gallego y Molina (1975), Berthenet et al. (1986) y Molina et al. (1986, 1992). Geográficamente se sitúa en el Barranco Gavilán, próximo a la localidad de Pedro Martínez (provincia de Granada), en la hoja de Huelma (20-39, 970) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000.

Los materiales corresponden a la Formación Cañada (Eoceno-Aquitaniense) del grupo Cardela establecido por Comas (1978). La litología de la sección es esencialmente margosa, con intercalaciones turbidíticas en las margas hemipelágicas.

Se han muestreado dos intervalos diferentes: muestras Tc del Eoceno superior, y GBIII correspondientes al límite Eoceno/Oligoceno.

Los resultados geoquímicos obtenidos se resumen en las Tablas IV.67 a IV.70.

Tabla. IV.67. Concentración de elementos mayoritarios (%) en la sección de Torre Cardela.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
Tc-1.90	18.4	6.12	36.8	0.96	0.04	0.70	2.36	0.05	0.25	0.08	34.4	100.3
Tc-1.87	20.0	6.48	35.0	1.08	0.09	0.84	2.09	0.06	0.27	0.09	33.5	99.7
Tc-1.85c	24.5	7.08	31.0	1.25	0.16	1.01	2.85	0.03	0.31	0.06	31.5	99.9
Tc-1.85b	23.5	5.61	29.3	1.03	0.13	0.75	6.52	0.06	0.26	0.06	32.2	99.9
Tc-1.85a	13.2	4.52	42.2	0.71	0.09	0.47	1.68	0.04	0.18	0.08	37.3	100.6
Tc-1.83	16.9	5.04	39.4	1.06	0.08	0.66	1.75	0.04	0.21	0.08	35.0	100.4
Tc-1.75	15.8	5.15	39.7	0.88	0.05	0.51	1.92	0.04	0.20	0.08	35.6	100.1
Tc-1.72	20.2	5.67	35.9	1.13	0.13	0.77	1.91	0.02	0.25	0.06	33.5	99.7
Tc-1.70	13.1	4.35	42.6	0.94	0.05	0.52	1.49	0.05	0.17	0.07	36.6	100.1
Tc-1.65	12.6	4.19	43.2	0.84	0.03	0.44	1.68	0.07	0.17	0.08	36.8	100.2
GB III-10	10.6	3.32	45.4	0.89	0.03	0.55	1.11	0.04	0.14	0.07	37.8	100.1
GB III-9.7	16.7	5.20	39.2	1.01	0.05	0.76	1.54	0.04	0.22	0.10	34.9	99.9
GB III-9.1	7.5	1.96	47.0	0.97	0.04	0.28	2.45	0.03	0.08	0.08	38.7	99.2
GB III-8.3	12.8	4.07	43.0	0.98	0.03	0.57	1.31	0.03	0.18	0.07	36.6	99.8
GB III-7.85	9.7	3.19	46.8	0.67	0.03	0.40	1.02	0.03	0.13	0.07	37.8	100.0
GB III-7.58	19.6	6.04	36.2	1.04	0.06	0.82	1.95	0.02	0.26	0.09	33.8	100.0
GB III-7.54	11.1	3.66	45.3	0.72	0.03	0.47	1.21	0.04	0.15	0.08	37.2	100.1
GB III-7.13	10.0	3.15	46.3	0.75	0.02	0.42	1.03	0.02	0.12	0.06	37.7	99.7
GB III-6.6	11.3	3.76	44.6	0.74	0.01	0.45	1.22	0.02	0.15	0.07	37.1	99.6

Tabla. IV.68. Concentración de elementos traza (ppm) en la sección de Torre Cardela.

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
Tc-1.90	3	50	5.9	66	48	5	24	23.3	51.3	<10	<2	3	34	1130
Tc-1.87	2	65	6.4	76	58	6	27	19.8	67.2	<10	3	7	41	979
Tc-1.85c	3	108	6.5	79	63	11	47	29.5	57.6	<10	4	7	55	860
Tc-1.85b	2	76	5.5	71	53	53	177	120.0	210.0	<10	24	8	40	808
Tc-1.85a	2	61	4.3	43	34	4	24	16.0	48.1	<10	<2	4	20	1140
Tc-1.83	1	51	4.7	58	40	3	23	12.9	51.6	<10	2	1	32	1020
Tc-1.75	<1	42	4.8	54	40	4	20	18.5	51.3	<10	<2	1	31	1130
Tc-1.72	2	70	5.3	55	47	5	29	13.3	55.2	<10	4	6	27	940
Tc-1.70	<1	35	4.0	45	33	3	19	49.8	73.0	12	<2	2	24	1090
Tc-1.65	1	24	4.1	36	32	4	18	11.6	47.8	<10	<2	2	23	1070
GB III-10	1	43	3.4	44	26	2	16	7.8	35.0	14	<2	<1	17	1130
GB III-9.7	2	48	5.1	57	45	2	17	16.8	41.6	15	2	4	32	1030
GB III-9.1	2	27	2.4	69	45	10	41	15.6	42.2	<10	29	2	25	1000
GB III-8.3	2	44	3.9	46	33	3	13	9.1	32.2	<10	<2	<1	23	1140
GB III-7.85	2	24	3.3	44	30	3	14	13.6	31.5	<10	<2	1	17	1340
GB III-7.58	2	48	5.6	65	50	4	23	20.6	55.9	<10	3	3	51	1030
GB III-7.54	2	29	3.8	45	30	3	12	11.6	28.2	<10	<2	2	16	1180
GB III-7.13	2	24	3.1	35	25	4	12	9.6	29.8	<10	<2	1	19	904
GB III-6.6	2	21	3.9	39	33	4	15	11.5	35.8	<10	<2	1	23	1200

Tabla IV.68. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
Tc-1.90	11	37	16	<5	<0.5	<1	0.2	2	104	1.5	1	<3	6	4.0	3.8
Tc-1.87	18	40	<10	<5	<0.5	<1	0.4	4	219	1.8	<1	<3	5	4.0	2.1
Tc-1.85c	<10	41	23	<5	<0.5	<1	0.5	5	159	2.7	<1	<3	2	5.3	1.6
Tc-1.85b	<10	75	13	5	<0.5	<1	1.9	3	2529	2.3	<1	<3	4	5.3	1.5
Tc-1.85a	<10	21	24	<5	<0.5	<1	0.2	2	301	1.6	<1	<3	3	2.7	0.8
Tc-1.83	<10	39	14	<5	<0.5	<1	0.3	3	109	1.5	<1	<3	3	3.0	1.7
Tc-1.75	<10	33	14	<5	<0.5	<1	0.2	2	136	1.2	<1	<3	5	3.0	1.4
Tc-1.72	<10	41	12	<5	<0.5	<1	0.3	4	157	2.0	<1	<3	46	4.3	1.6
Tc-1.70	<10	24	13	<5	<0.5	<1	0.2	2	84	0.9	<1	<3	<2	3.0	1.4
Tc-1.65	<10	21	19	<5	<0.5	<1	<0.2	1	95	1.3	<1	<3	4	3.0	1.3
GB III-10	<10	24	13	<5	<0.5	<1	0.2	2	98	1.0	<1	<3	3	2.0	0.9
GB III-9.7	<10	50	15	<5	<0.5	<1	0.2	3	60	1.4	<1	<3	<2	4.0	2.0
GB III-9.1	<10	16	<10	<5	<0.5	<1	0.9	1	45	0.6	<1	<3	2	3.0	1.4
GB III-8.3	14	25	12	<5	<0.5	<1	0.2	2	95	1.3	<1	<3	2	3.0	0.7
GB III-7.85	11	17	15	<5	<0.5	<1	<0.2	1	57	0.8	<1	<3	4	2.0	0.7
GB III-7.58	13	46	28	<5	<0.5	<1	0.3	4	129	1.6	<1	<3	2	4.0	1.6
GB III-7.54	<10	20	18	<5	<0.5	<1	0.2	2	44	1.1	<1	<3	3	3.0	0.7
GB III-7.13	<10	29	<10	<5	<0.5	<1	<0.2	2	59	0.6	<1	<3	2	2.0	0.6
GB III-6.6	<10	24	12	<5	<0.5	<1	<0.2	2	81	0.8	<1	<3	2	3.0	0.7

Tabla IV.69. Concentración de Tierras Raras (ppm) en la sección de Torre Cardela.

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Tc-1.90	18.5	34	15	2.7	0.6	<0.5	0.9	0.18
Tc-1.87	21.2	35	16	2.9	0.4	<0.5	1.2	0.19
Tc-1.85c	19.2	31	13	2.4	0.7	<0.5	1.0	0.15
Tc-1.85b	17.1	34	14	2.5	0.6	<0.5	1.1	0.15
Tc-1.85a	14.5	23	11	1.9	0.3	<0.5	0.8	0.13
Tc-1.83	16.7	27	12	2.3	0.5	<0.5	0.9	0.15
Tc-1.75	15.1	28	14	2.1	0.4	<0.5	0.9	0.15
Tc-1.72	18.9	29	14	2.5	0.5	<0.5	1.1	0.17
Tc-1.70	12.5	20	10	1.7	0.4	<0.5	0.7	0.12
Tc-1.65	13.7	25	10	1.9	0.5	<0.5	0.8	0.11
GB III-10	11.7	20	9	1.7	0.4	<0.5	0.8	0.11
GB III-9.7	17.4	28	16	2.5	0.5	<0.5	1.2	0.17
GB III-9.1	10.8	18	9	1.9	0.5	<0.5	0.7	0.10
GB III-8.3	12.8	21	11	1.8	0.4	<0.5	0.7	0.11
GB III-7.85	10.8	18	9	1.6	0.3	<0.5	0.7	0.10
GB III-7.58	18.0	29	15	2.6	0.5	<0.5	1.1	0.16
GB III-7.54	13.9	24	11	1.9	0.5	<0.5	0.8	0.12
GB III-7.13	10.2	17	9	1.5	0.4	<0.5	0.6	0.10
GB III-6.6	11.9	21	10	1.7	0.5	<0.5	0.7	0.11

En las muestras de edad Eoceno superior se han detectado cantidades significativas de los elementos del Grupo del Pt. En concreto en las muestras Tc-185a y Tc-185b con una concentración superior a los contenidos medios en sedimentos.

Tabla IV.70. Concentración de elementos del grupo del Pt y Au (ppb) en Torre Cardela.

MUESTRAS	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Tc-185a	0.58	0.09	0.98	0.97	0.98	1.34	0.34
Tc-185b	0.79	0.13	0.02	0.56	0.67	1.11	0.45
Tc-185c	0.07	0.14	0.08	0.15	0.20	0.45	0.12
Tc-172	0.06	0.10	0.07	0.16	0.19	0.43	0.09

IV.2.3. OTROS SEDIMENTOS

En este apartado se incluyen los resultados del estudio de la mineralogía total y del análisis geoquímico de sedimentos de distintas edades que se han analizado con objeto de detectar posibles anomalías geoquímicas en otras edades. Su descripción es la siguiente:

Oo: Oolitos ferruginosos del Aptiense de la Sierra de Cazorla (Prebético externo) (García Hernández, 1978).

NB-1: Hardground de la base del Bathoniense terminal de la Sierra de Cabra (Subbético externo) (Molina Cámara, 1987).

PL-HGC: Perteneciente a un nivel de condensación de edad Oxfordiense superior (Zona Planula) localizado en el perfil de Puerto Lorente (Sierra de Cazorla, Prebético externo) (Olóriz y Rodríguez Tovar, com. per.).

A-14: Corresponde a facies mareales de edad Berriasiense de la Zona Prebética en la Sierra de Cazorla (García Hernández, 1978).

SR-1: Perteneciente a las facies Ammonitico Rosso del Bathoniense de la Sierra de Reclot (Subbético externo, provincia de Alicante) (García Hernández et al., 1988).

C-PB: Oncolito pelágico del Pico del Berrueco (Penibético) de edad Aptiense-Albiense (González Donoso, 1983).

SQ-1: Ammonites con envuelta oncolítica de la Sierra de Quípar (Bathoniense medio) (Rey y Vera, 1988).

SS-Y: Nivel margoso de edad Kimmeridgiense inferior (Zona Hypselocyclum) perteneciente al perfil de Segura de la Sierra (Prebético interno) (Rodríguez Tovar, 1992).

Excepto la muestra Oo cuya composición mineralógica responde fundamentalmente a óxidos de Fe, el resto tiene una composición fundamentalmente carbonatada (calcita en torno a un 90%). Por ello, la precisa determinación de los minerales accesorios se ha realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microsonda Electrónica, obteniéndose los siguientes resultados:

NB-1: Titanita, biotita, óxidos de Fe, apatito, cuarzo, circón, óxidos de Fe y Mn, rutilo, ilmenita, barita.

PL-HGC: Monacita, apatito, biotita, cuarzo, óxidos de Fe, titanita, argentita, pirita.

SR-1: Apatito, biotita, ilmenita, rutilo, óxidos de Fe, argentita, circón.

C-PB: Apatito, cuarzo, albita, barita, witherita, galena.

SQ-1: Ilmenita, apatito, titanita, rutilo, biotita.

Los resultados obtenidos del estudio geoquímico se recogen en las Tablas IV.71 a IV.74.

Tabla IV. 71. Concentración de elementos mayoritarios (%).

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	SUMA
Oo	13.5	3.95	1.1	0.47	0.13	0.10	74.20	0.08	0.53	0.03	6.2	100.6
NB-1	8.7	1.84	35.6	0.88	0.09	0.29	14.60	3.50	0.32	0.26	32.1	98.4
PL-HGC	5.4	1.61	49.0	1.03	0.06	0.41	2.05	0.05	0.07	0.08	40.5	100.2
A-14	3.6	0.67	52.6	0.87	0.04	0.07	0.26	0.02	0.05	0.01	42.4	100.6
SR-1	2.1	0.79	53.9	0.62	0.08	0.17	0.32	0.03	0.03	0.05	42.6	100.6
C-PB	11.4	1.52	42.9	0.84	0.42	0.26	6.68	0.81	0.14	22.40	12.5	100.1
SQ-1	10.6	2.18	39.6	0.82	0.07	0.49	10.80	1.02	0.16	0.16	33.9	99.8
SS-Y	28.9	8.75	17.7	11.1	0.15	2.58	2.32	0.03	0.39	0.06	28.4	100.4

Tabla IV.72. Concentración de elementos traza (ppm).

Muestras	Be	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Br	Rb	Sr
Oo	14	84	13.9	746	179	42	44	24.2	3.9	<10	51	2	14	51
NB-1	8	67	7.1	316	16	400	931	76.0	151.0	<10	91	3	27	212
PL-HGC	2	27	2.1	61	35	7	35	6.7	30.8	16	7	5	17	385
A-14	<1	45	0.8	13	6	1	6	1.9	4.4	13	2	3	<10	344
SR-1	1	19	2.8	15	5	4	551	89.2	112.0	<10	4	2	<10	115
C-PB	3	59	1.9	267	22	58	133	74.7	155.0	<10	62	5	21	805
SQ-1	3	39	4.6	146	15	45	551	89.2	112.0	<10	22	3	20	164
SS-Y	3	97	7.4	62	39	8	27	7.7	33.9	<10	9	2	102	113

Tabla IV.72. (Continuación).

Muestras	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
Oo	10	208	42	12	<0.5	<1	4.3	<1	2650	4.8	<1	7	67	26.0	7.5
NB-1	60	153	50	8	<0.5	<1	13.0	2	1085	2.9	<1	19	221	46.0	<0.5
PL-HGC	<10	13	<10	<5	<0.5	<1	0.6	1	54	0.5	<1	<3	2	1.8	0.5
A-14	<10	21	15	<5	<0.5	<1	<0.2	<1	35	0.7	<1	<3	4	0.9	0.6
SR-1	24	<10	11	<4	<0.5	<1	0.2	<1	19	<0.5	<1	<3	4	0.8	<0.5
C-PB	103	63	31	<5	<0.5	<1	7.6	1	1164	<0.5	<1	8	119	6.3	3.1
SQ-1	19	53	27	8	<0.5	<1	4.2	1	56	2.1	<1	3	16	23.0	<0.5
SS-Y	32	99	15	<5	<0.5	<1	0.8	8	178	3.1	1	3	6	7.2	1.7

Tabla IV. 73. Concentración de Tierras raras (ppm).

Muestras	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Oo	36.5	72	38	9.3	2.3	1.5	5.2	0.76
NB-1	188.0	1080	124	22.5	5.5	3.9	8.9	1.22
PL-HGC	17.5	17	11	1.8	0.5	<0.5	0.9	0.13
A-14	4.6	9	<5	0.6	0.2	<0.5	0.3	<0.05
SR-1	17.5	11	13	2.2	0.6	<0.5	0.7	0.11
C-PB	113.0	493	51	6.8	1.5	1.5	7.0	1.10
SQ-1	53.9	524	33	5.4	1.1	0.7	2.3	0.35
SS-Y	27.7	49	21	3.9	0.8	0.5	1.7	0.27

Tabla IV.74. Concentración de elementos del grupo del Pt y Au (ppb).

MUESTRAS	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Oo	0.09	0.17	0.12	0.37	0.34	0.56	0.12
NB-1	0.32	0.21	1.09	1.87	1.89	0.74	3.09
PL-HGC	0.68	0.10	0.07	0.19	0.21	0.03	0.07
A-14	0.09	0.70	0.60	0.99	0.31	0.60	0.56
SR-1	0.65	0.75	0.55	0.34	0.98	0.23	0.23
C-PB	0.39	1.34	6.80	8.11	2.12	0.99	5.12
SS-Y	0.08	0.60	0.34	0.89	0.28	0.59	0.09

V. DISCUSSION

V. DISCUSION

Este Capítulo se desarrollará, en concordancia con el de "Resultados", según el siguiente índice:

- V.1. Mineralogía
 - V.1.1. La muestra total
 - V.1.2. Los minerales de la arcilla

- V.2. Las esférulas del tránsito K/T

- V.3. Geoquímica
 - V.3.1. Los elementos mayoritarios y traza
 - V.3.2. Los elementos traza en carbonatos
 - V.3.3. Los elementos del Grupo del Platino
 - V.3.4. Los isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ y de $\delta^{18}\text{O}$
 - V.3.5. Los isótopos de estroncio: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

V.1. MINERALOGIA

V.1.1. LA MUESTRA TOTAL

Es éste un aspecto de la investigación sobre el tránsito K/T del que no se encuentran referencias en la amplia bibliografía existente tan frecuentemente como en relación con otros concernientes a este tema, excepción hecha de la atención dedicada al estudio de las esférulas. La posibilidad de comparar con otras secciones es muy escasa y, por ello, se dedicará este Apartado a establecer las interpretaciones que, de los grupos de minerales mayoritarios, puedan deducirse.

Es amplia la variedad de minerales minoritarios que aparecen en los sedimentos cretácicos, terciarios y en la lámina del K/T (Tabla V.1.).

Los minerales mayoritarios son los siguientes: carbonatos (calcita), cuarzo y minerales de la arcilla. En la Tabla V.2. se resumen diversos datos estadísticos referentes a su abundancia en las muestras estudiadas.

Tabla V.1. Minerales minoritarios en las secciones estudiadas.

Sección	Edad	Minerales
Agost	Db K/T Mt	Rt, Zrn, Brt, Cls, Dol, Ox.de Cr y de Zn Rt, Zrn, Ilm, Esp, Brt, Cls, Gp Kfs, Rt, Ox.de Fe
Caravaca	Db K/T Mt	Rt, Brt, Cls, Ox.de Fe y Cr, Dol Mnz, Rt, Zrn, Ap, Esp, Brt, Cls, Gp Kfs, Rt, Ox.de Fe
Monte Urko	Db K/T Mt	Dol, Rt, Ap, Ox.de Fe Rt, Py, Ox.de Fe y de Cr Rt, Dol, Ap, Kfs, Ox.de Fe
Sopelana	Db K/T Mt	Kfs, Rt, Zrn, Ox.de Fe Rt, Kfs, Ox.de Fe Rt, Kfs, Zrn, Ox.de Fe
Zumaya	Db K/T Mt	Rt, Dol, Ox.de Fe Rt, Gp, Kfs, Py, Ox.de Fe Rt, Kfs, Ox.de Fe
Hendaya	Db K/T Mt	Ox.de Fe Rt, Ox.de Fe Py, Ox.de Fe
Biarritz	Db K/T Mt	Kfs, Rt, Ox.de Fe Rt, Zrn, Ox.de Fe Kfs, Ox.de Fe

Abreviaturas empleadas en la columna "Edad": Db=Daniense basal; K/T=Tránsito Cretácico-Terciario; Mt=Maastrichtiense terminal.

Abreviaturas minerales: Rt=Rutilo; Zrn=Circón; Brt=Barita; Cls=Celestina; Dol=Dolomita; Ilm=Ilmenita; Gp=Yeso; Kfs=Feldespatio; Ap=Apatito; Py=Pirita; Mnz=Monacita, (Kretz, 1983), Esp=Espinela; Ox.=Oxidos.

Tabla V.2. Datos cuantitativos medios (%), S y V de los minerales mayoritarios.

Sección	n	Calcita			Cuarzo			Arcillas					
		rango	X	S	V	rango	X	S	V	rango	X	S	V
Agost													
Db	20	22-88	60	25	43	-	5	-	-	8-87	35	23	65
K/T	1	-	18	-	-	-	<5	-	-	-	80	-	-
Mt	11	70-78	73	2	3	-	<5	-	-	20-28	23	3	13
Caravaca													
Db	8	38-83	66	20	30	<5-16	6	4	70	13-51	28	16	58
K/T	1	-	10	-	-	-	5	-	-	-	85	-	-
Mt	4	72-76	74	1	2	<5-<5	<5	.5	8	22-25	24	1	4
Monte Urko													
Db	8	35-56	41	7	17	22-27	24	2	6	20-40	33	6	18
K/T	1	-	11	-	-	-	24	-	-	-	63	-	-
Mt	8	38-64	51	7	14	16-24	19	3	15	18-37	27	5	20
Sopelana													
Db	18	28-97	59	26	43	<5-26	13	10	76	<5-44	25	16	67
K/T	1	-	10	-	-	-	9	-	-	-	80	-	-
Mt	9	52-67	62	5	7	12-21	15	3	19	10-29	20	5	27
Zumaya													
Db	5	28-56	42	10	23	7-23	18	5	30	29-46	38	6	17
K/T	1	-	13	-	-	-	20	-	-	-	65	-	-
Mt	12	44-66	57	5	9	9-13	11	1	12	21-45	30	6	20
Hendaya													
Db	9	20-83	48	21	43	9-25	16	5	33	8-59	36	16	45
K/T	1	-	21	-	-	-	24	-	-	-	55	-	-
Mt	4	34-60	50	10	20	8-13	11	2	17	30-54	40	9	22
Biarritz													
Db	9	26-63	47	14	31	11-20	15	3	21	21-58	38	12	33
K/T	1	-	10	-	-	-	22	-	-	-	68	-	-
Mt	11	55-71	63	5	8	8-12	10	1	12	19-37	27	5	19

S: desviación estándar; V: coeficiente de variación (expresado en %); n: nº de muestras; Db: Daniense basal; Mt: Maastrichtiense terminal.

En las Figs. V.1. y V.2. se representan las proporciones medias de cada uno de los minerales mayoritarios en las diversas secciones estudiadas.

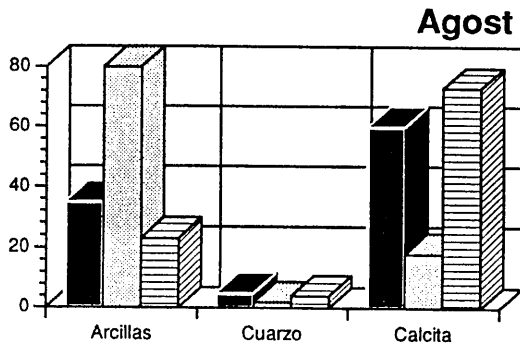
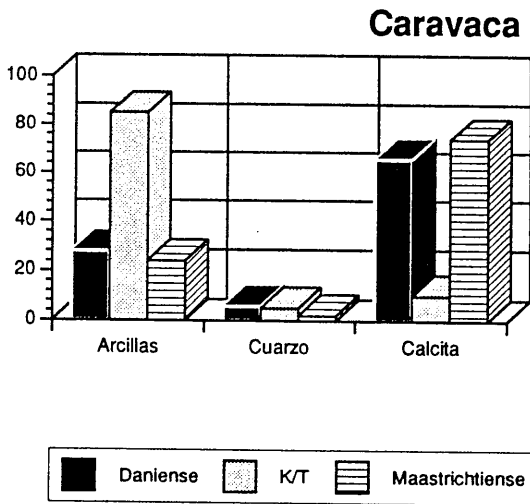


Fig. V.1. Mineralogía media, expresada en %, de la muestra total en las secciones de las Cordilleras Béticas.



De los datos expuestos en el Capítulo de "Resultados", en las Tablas V.1. y V.2. y en las Figs. V.1. y V.2. se pueden deducir las interpretaciones siguientes:

1. El tránsito Cretácico-Terciario está caracterizado -en todas las secciones estudiadas y respecto tanto a la sedimentación del Cretácico terminal como del Daniense basal- por una brusca disminución del contenido en carbonatos, y por un importante incremento en los porcentajes de minerales de la arcilla. Las proporciones de cuarzo son variables, siempre superiores en los niveles del K/T de las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica respecto a los correspondientes en las Cordilleras Béticas. No existe, sin embargo, una pauta regular en relación al Maastrichtiense terminal y al Daniense basal.

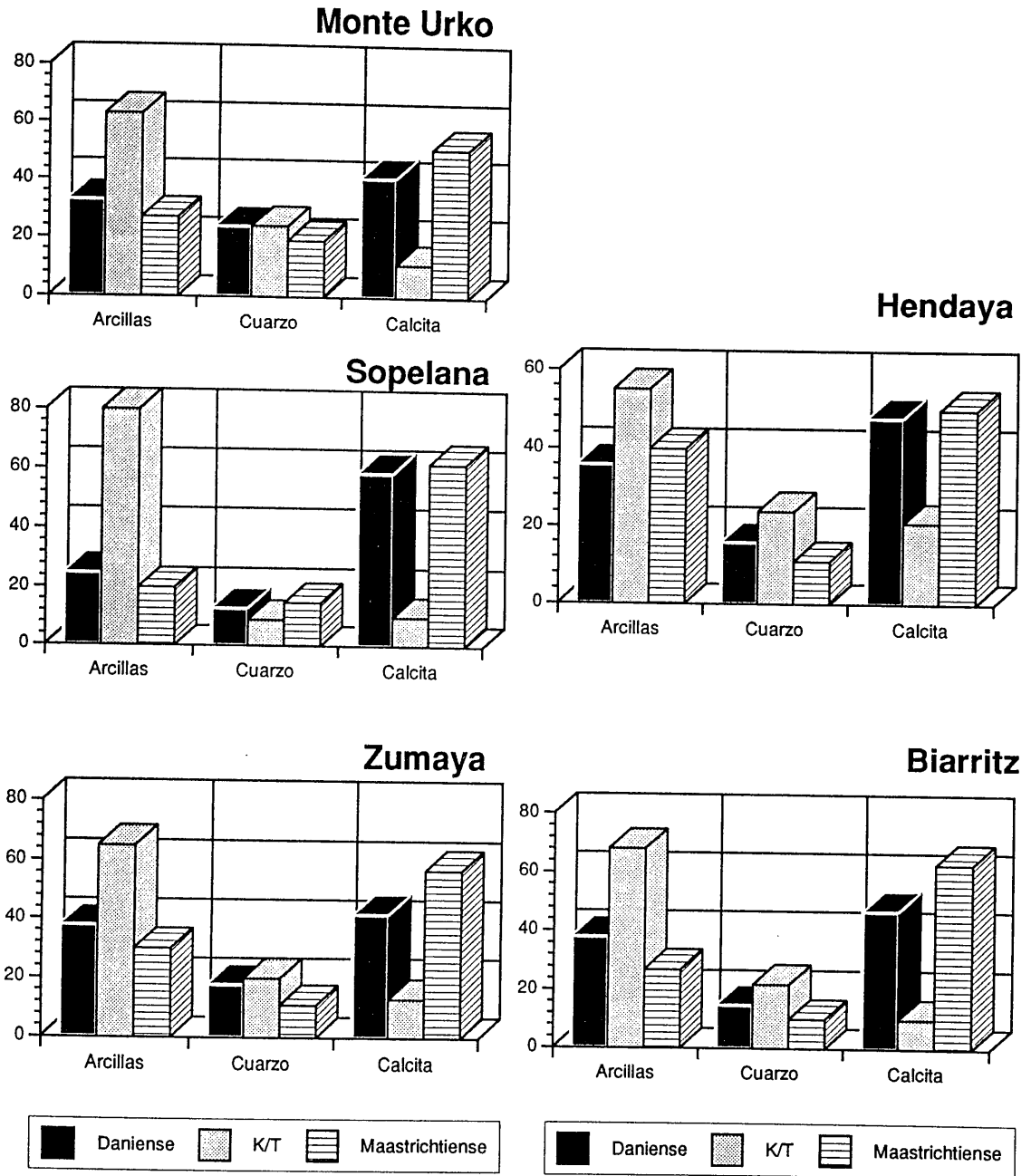


Fig. V.2. Mineralogía media, expresada en %, de la muestra total en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

2. Las proporciones de calcita en el nivel del K/T son iguales en la mayoría de las secciones estudiadas (entre un 10% y un 13%), y ligeramente diferentes en la de Agost (18%) y en la de Hendaya (21%). En el caso de Agost este echo se debe a la presencia abundante de restos de foraminíferos del Cretácico en la lámina de sedimento que marca el tránsito. Por el contrario, en Hendaya no existe una lámina de sedimento marcando el límite análoga a la de otras secciones de esta edad, debido a lo cual la muestra del límite sería equivalente en este caso a los primeros centímetros de material arcilloso suprayacentes en otras secciones al nivel del K/T en los que el contenido en carbonatos se incrementa respecto al límite..

3. Aceptando que la línea divisoria entre calcitas de bajo contenido en magnesio y calcitas magnesianas se sitúa en un 4% de moles de $MgCO_3$ (Dickson, 1992), la calcita de los niveles del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal presenta un contenido en moles de $MgCO_3$ característico de calcitas con bajo contenido en magnesio.

Tabla V.3. Contenido en Mg de la calcita

Sección	% moles $MgCO_3$	Sección	% moles $MgCO_3$
A-11	1.14	CA-12	1.63
10	1.51	10	1.90
K/T	--	8	2.15
5	1.14	K/T	--
4	0.86	4	1.39
3	0.92	3	0.96
		1	0.92
URT-8	0.70	SO-19	1.13
6	0.68	14	1.30
5	0.68	12	0.74
4	0.78	10	1.27
2	0.81	K/T	--
K/T	--	9	0.75
10	0.60	8	0.61
11	0.58	7	0.61
		5	0.98
ZU-16	3.06	3	0.41
14	3.93		
13	3.25		
K/T	--		
12	1.16		
11	1.16		
9	1.01		
8	1.11		

Datos calculados a partir del análisis químico de la fracción carbonatada.

Caso aparte representan las muestras del terciario de la sección de Zumaya (Tabla V.3), las muestras terciarias de Caravaca CA-6 y CA-7 y las de Agost (A-6, A-8 y A-9), no incluidas en la Tabla V.3, cuyas elevadas proporciones de moles de $MgCO_3$ (3.94 y 3.83% en Caravaca y 6.10, 4.24 y 4.57% en Agost) están influenciadas por la presencia de dolomita. De hecho, los estudios de difracción de rayos X -de acuerdo con la metodología de Goldsmith y Graf (1958)- muestran la presencia de dolomita con alto contenido en calcio (hasta 7%), denominada "disordered dolomite" o dolomita cálcica (según Graf y Goldsmith, 1956) (también llamada protodolomita), y la existencia de calcita de bajo contenido en Mg (inferior al 1% moles de $MgCO_3$).

4. En consecuencia con lo expresado anteriormente, la contribución carbonatada durante el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal es esencialmente de calcita con bajo contenido en Mg, excepción hecha de los niveles en los que se ha detectado calcita magnesiana y dolomita cálcica.

Frente a esta homogeneidad composicional se aprecian diferencias cuantitativas en el aporte de la fracción carbonatada. Así, la sedimentación del Maastrichtiense terminal fue uniforme, independientemente de los contenidos medios de cada una de las secciones estudiadas. La Tabla V.2. es clara en este sentido al mostrar valores de la desviación estándar inferiores a 10 y del coeficiente de variación no superiores a 20. El Daniense basal, sin embargo, representa una época con mayores fluctuaciones en el contenido en carbonatos (Tabla V.2.). La desviación estándar es mayor y, sobre todo, los valores del coeficiente de variación son más elevados que en el Maastrichtiense terminal. Las secciones de Monte Urko y de Zumaya son, en todo caso, las más uniformes desde este punto de vista existiendo grandes diferencias entre las secuencias de la Cuenca Vasco-Cantábrica. No sucede así con las de las Cordilleras Béticas cuyos valores son semejantes.

5. El contenido en minerales de la arcilla siempre es mayor en el Daniense basal que en el Maastrichtiense terminal. Las variaciones cuantitativas son, también en este caso, menores en los niveles del Cretácico terminal donde los valores de S son inferiores a 9 y los de V no superan el 27% (Tabla V.2.). Por el contrario, los aportes detríticos han sido más variables -al menos en intensidad- durante la sedimentación daniense. Esto es especialmente cierto para las secciones de las Cordilleras Béticas y para las de Sopelana, Hendaya y Biarritz en la Cuenca Vasco-Cantábrica.

V.1.2. LOS MINERALES DE LA ARCILLA.

Como se ha mencionado en el Apartado V.1.1., en el límite K/T se produce un aumento importante de los minerales de la arcilla, estando caracterizado litológicamente como un nivel arcilloso. Este Apartado se desarrollará según el siguiente esquema:

Las asociaciones de minerales
 Caracterización química
 Significado paleoambiental

Las asociaciones minerales

En las Figs. V.3. y V.4. se resumen los contenidos medios de los minerales de la arcilla en cada una de las secciones estudiadas.

En las secuencias de las Cordilleras Béticas, la lámina de sedimento del K/T está caracterizada por esmectita (83% en Agost y 90% en Caravaca), caolinita (9%) e illita (en proporciones no superiores al 8%). También se han detectado en ambas secciones trazas de paligorskita (Martínez Rufz et al. 1992 a) y de clorita (chamosita, Fe = 2.21, Mg = 0.98). En resumen, el tránsito K/T está definido en las Cordilleras Béticas por la siguiente asociación de minerales de la arcilla:

esmectita-caolinita-illita-(paligorskita-clorita)

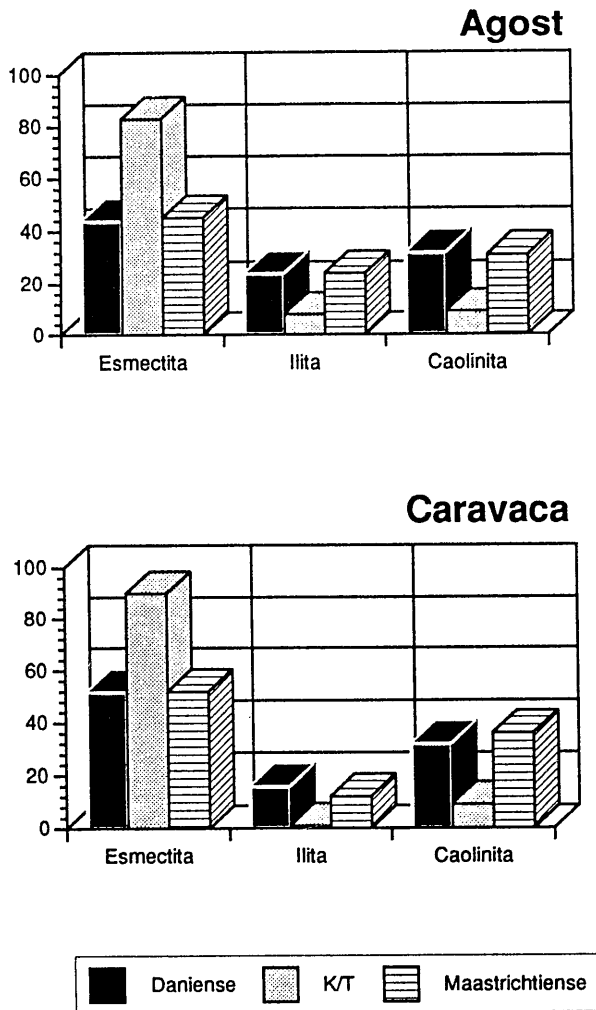


Fig. V.3. Composición mineralógica media, expresada en %, en las secciones de las Cordilleras Béticas.

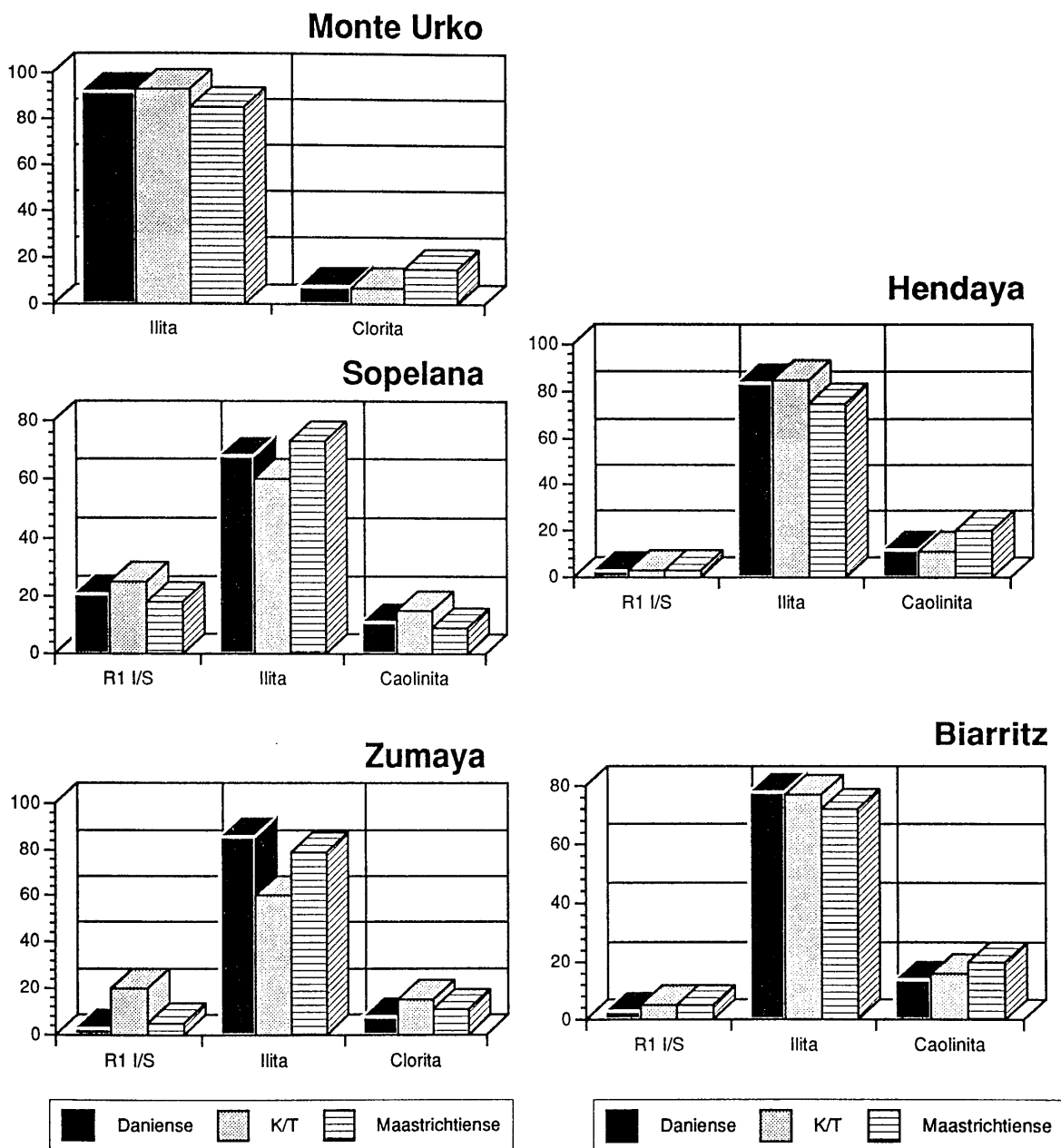


Fig. V.4. Composición mineralógica media, expresada en %, en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Los niveles del **Maastrichtiense terminal** y del **Daniense basal** presentan idéntica asociación que la indicada para el K/T, aunque desde el punto de vista cuantitativo existen los siguientes hechos diferenciadores con respecto a éste (Fig. V.3):

- disminución de las proporciones de esmectita que continúa siendo el mineral mayoritario, e
- incremento importante en el porcentaje de caolinita y de ilita.

Los contenidos en los diversos minerales de la arcilla de los niveles cretácicos y terciarios son iguales, estando las diferencias porcentuales existentes dentro del error del método cuantitativo empleado en difracción de rayos X. La presencia de trazas de paligorskita ha sido detectada en los niveles terciarios de la sección de Agost sistemáticamente hasta la muestra A-15 situada a 1.08 m del límite K/T, y en la de Caravaca hasta la muestra CA-9 a 9 cm del K/T. La asociación mineral se completa con la existencia esporádica de clorita, únicamente en los niveles del Terciario basal. En ambas secciones se trata de chamosita: en la sección de Agost el Fe varía entre 1.87 y 3.23, y el Mg entre 1.26 y 1.45; en la sección de Caravaca Fe=2.21 y Mg=0.91.

Rampino y Reynolds (1983) estudiaron, mediante difracción de rayos X, los minerales de la arcilla del K/T en la sección de Caravaca poniendo de relieve la existencia de esmectita, ilita, colinita y paligorskita. Se trata de un trabajo comparativo con otras secciones mundiales (El Kef, Gubbio y Nye Klov) en el que el intervalo muestreado es muy reducido, y en el que no se aportan datos sobre la caracterización microquímica de los minerales.

La característica mineralógica más sobresaliente del nivel del límite K/T en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica es la ausencia de esmectita (Fig. V.4), mineral típico por excelencia en las secciones de esta edad estudiadas a nivel mundial. Sin embargo, en la Cuenca Vasco-Cantábrica la asociación mineral es la siguiente:

ilita-R1 Iilita/esmectita-caolinita-clorita

siendo la ilita el único mineral presente, en proporciones cuantificables, en todas las secciones estudiadas.

Los datos químicos sobre la clorita indican que es clinocloro en la sección de Monte Urko (Tabla IV.9, Mg=2.08, Fe=1.04), y chamosita en las de Sopelana (Fe=2.24, Mg=1.21) y Zumaya (Fe=1.87, Mg=1.47).

La asociación de los minerales de la arcilla en los niveles del **Maastrichtiense terminal** y del **Daniense basal** es la mencionada para el K/T, siendo las únicas diferencias las de carácter cuantitativo. La clorita corresponde siempre a chamosita: Monte Urko (Tabla IV.9), Zumaya (nivel daniense ZU-13 con Fe=1.97 y Mg=1.57).

Como *conclusiones generales* se pueden establecer las siguientes:

1. El tránsito K/T está caracterizado por las siguientes asociaciones de minerales de la arcilla:

Cordilleras Béticas: esmectita-caolinita-ilita-(paligorskita-clorita)

Cuenca Vasco-Cantábrica: ilita-R1 ilita/esmectita-caolinita-clorita

2. En todas las secciones estudiadas, los niveles del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal presentan la misma asociación que sus correspondientes láminas de sedimento del tránsito K/T.

Caracterización química

Este Apartado se restringirá a los minerales de la arcilla más abundantes sobre los que se poseen más datos microanalíticos. Por ello, las representaciones gráficas que se emplean habrán de complementarse con los datos incluidos en las siguientes Tablas del Capítulo de "Resultados":

Micas: Cordilleras Béticas (Tablas IV.2 y IV.5)
Cuenca Vasco-Cantábrica (Tablas IV.8, IV.11, IV.14, IV.16, IV.18)

Esmectitas: Cordilleras Béticas (Tablas IV.3 y IV.6)

Cuando se trata de representar gráficamente los datos microanalíticos de los minerales de la arcilla, se pueden elegir diversos tipos de diagramas ternarios y binarios. Las interpretaciones que de los resultados obtenidos se realicen pueden diferir notablemente según el diagrama elegido. Resulta muy esclarecedor, en este sentido, el reciente trabajo de Warren y Ransom (1992) en el que los mismos datos de TEM-AEM pueden aparecer en diversos campos composicionales en los diagramas ternarios Si-Al-K, $MR^3-2R^3-3R^2$ (diagrama de Velde, 1985) y MCP (moscovita-celadonita-pirofilita). En esta Memoria se han empleado los siguientes tipos de representaciones:

Micas dioctaédricas. Se han representado en el diagrama ternario de Velde (1985) aceptado internacionalmente y capaz de precisar las tendencias íltica y fengítica de forma simple.

Esmectitas. En este caso se han utilizado los siguientes diagramas:

- ternario de Velde (1985), en el que su campo composicional, próximo al vértice $2R^3$, es muy patente.

- binario $(Al + Fe^{3+})^{VI} - Mg^{VI}$, discriminante entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas.

- ternario Mg-AlAl-FeFe para esmectitas dioctaédricas alumínicas y férricas. En este diagrama se delimitan diversos triángulos -entre ellos el AlMg-AlAl-AlFe que incluye a las esmectitas alumínicas- y diferencia rangos propios de beidellitas ricas en Fe y de montmorillonitas ricas en Fe. Es un diagrama discriminante también frente a nontronitas.

- ternario Al^{VI}-Si-(Fe + Mg). Se ha empleado con objeto de comparar los resultados obtenidos en esta Tesis con los de otros autores, sobre su posible proveniencia de la alteración de rocas volcánicas. Este diagrama presenta como inconveniente la utilización de datos analíticos indirectos, ya que el Al octaédrico se obtiene por diferencia entre el Al total (medido en TEM-AEM) y el Al tetraédrico.

Las micas dioctaédricas. En las Figs. V.5 y V.6 se representan, en el diagrama de Velde (1985), los datos microanalíticos obtenidos.

De su estudio se obtienen las siguientes interpretaciones:

1. En las secciones de las Cordilleras Béticas, las micas presentan una débil tendencia fengítica, sobre todo en la sección de Caravaca. No existe variabilidad composicional en función de la edad del sedimento. Los mayores rangos de variación química corresponden a los cationes $3R^2$ ($V=29-45$ en Agost, y $41-61$ en Caravaca), debido también a la ligera tendencia glauconítica, y a los de tipo $2R^3$ que presentan los siguientes valores del coeficiente de variación V : $33-100$ en Agost y $17-59$ en Caravaca.

2. En las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica, más ricas en micas, la situación es más variada aunque pueden apuntarse las siguientes pautas generales:

- a) predominan las composiciones correspondientes a micas detríticas, próximas o coincidentes en algunos casos con la moscovita (secciones de Monte Urko, Zumaya, Hendaya y Biarritz).

- b) es clara la tendencia fengítica en las muestras de la sección de Zumaya y, sobre todo, en las de Sopelana. Aunque menos patente, también se aprecia en las muestras de Monte Urko y de Biarritz.

- c) el carácter íltico es una componente de índole menor, apenas perceptible en cualquiera de las secciones a excepción de la de Hendaya.

- d) no existe relación entre la composición química y la edad de las muestras. Por el contrario, las composiciones medias son muy homogéneas como se aprecia en los correspondientes diagramas triangulares.

- e) la variabilidad composicional es poco manifiesta en el grupo de cationes MR^3 (rango de valores del coeficiente de variación entre 3 y 15. Por el contrario es significativa en los cationes $3R^2$ y $2R^3$ (Tabla V.4).

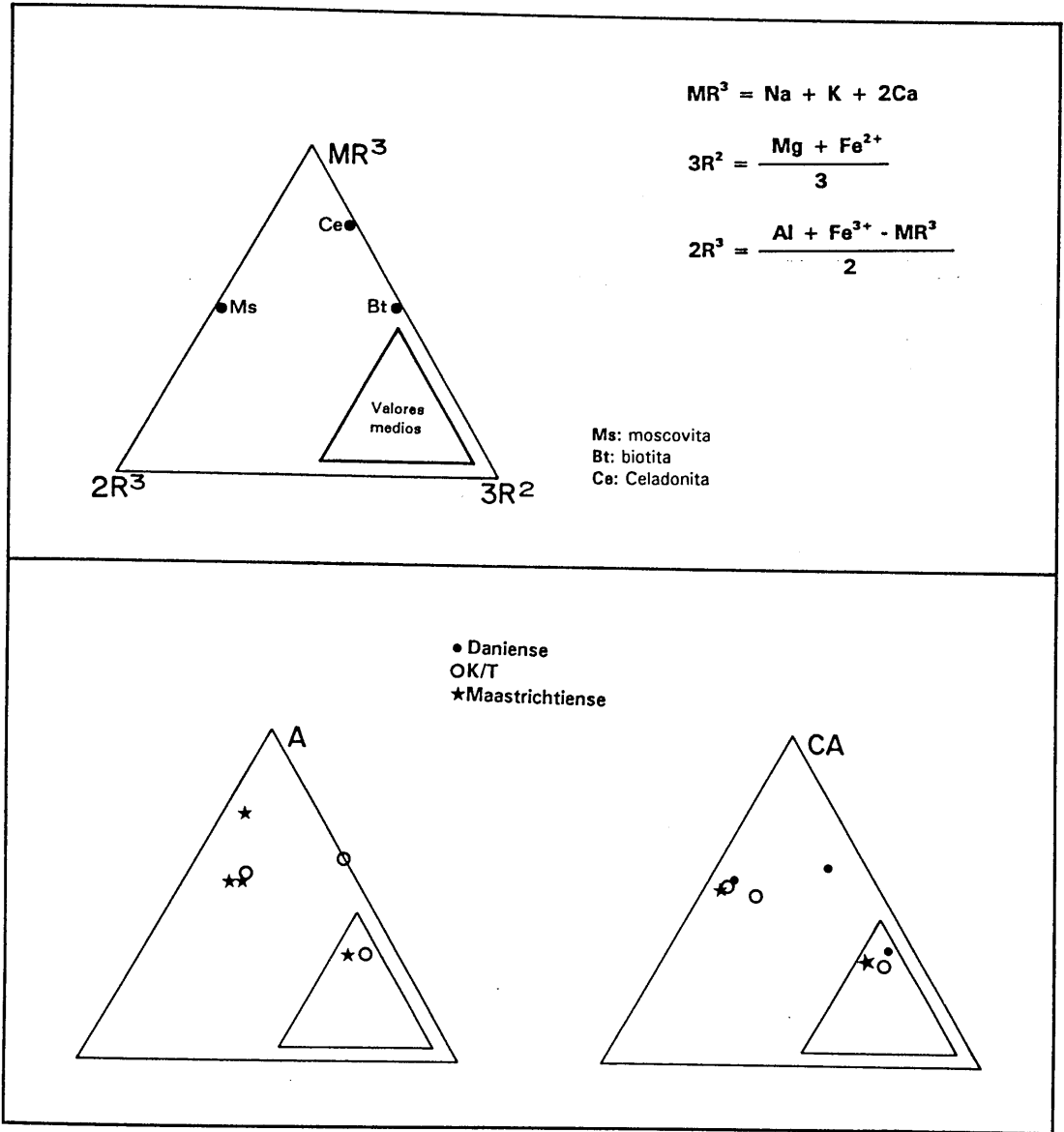


Fig. V.5. Representación de las micas de las secciones de Agost (A) y Caravaca (CA) en el diagrama de Velde (1985).

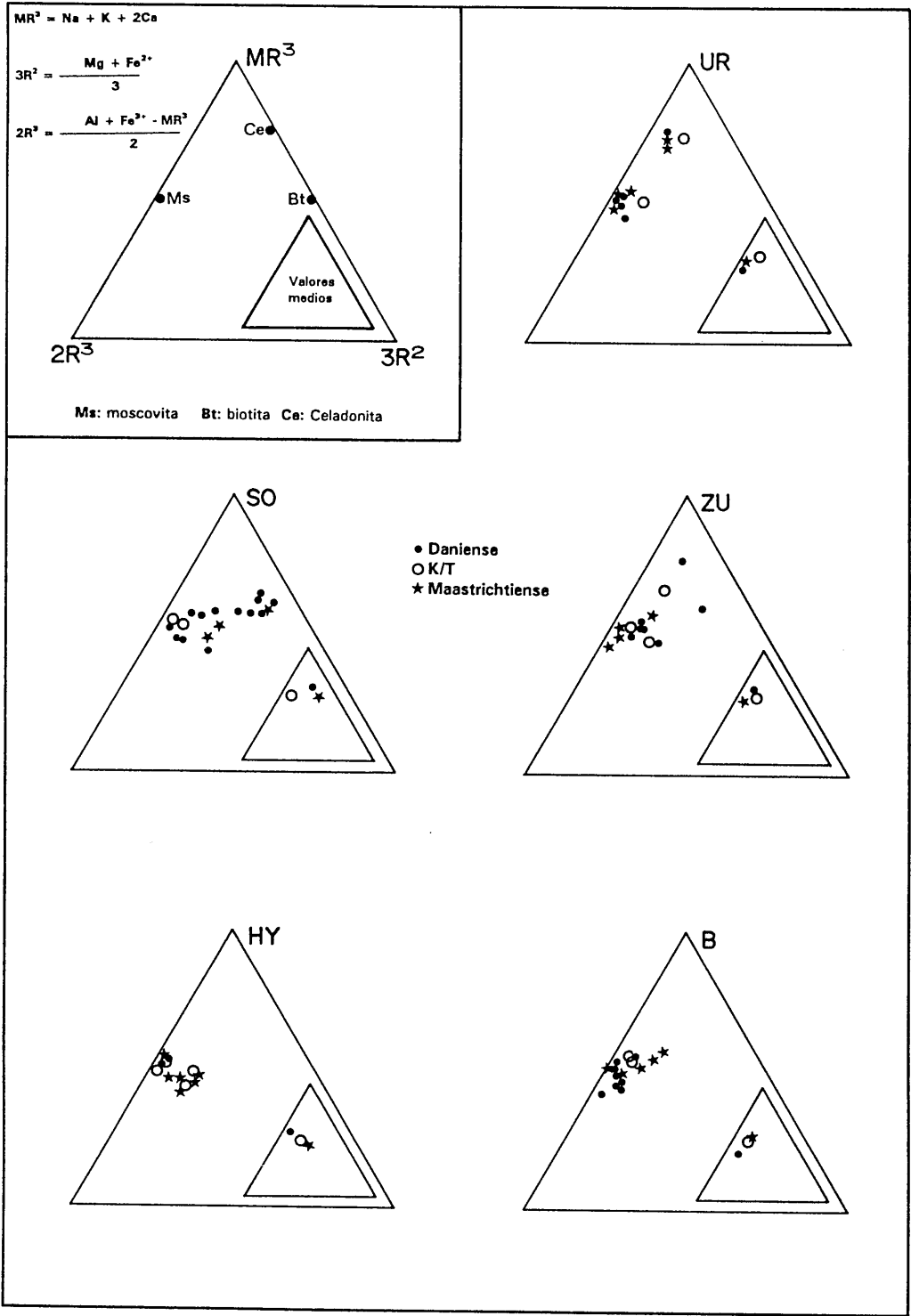


Fig. V.6. Representación de las micas de las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica en el diagrama de Velde (1985). UR: Monte Urko, SO: Sopelana, ZU: Zumaya, HY: Hendaya, B: Biarritz.

Tabla V.4. Valores medios (X), desviación estándar (S) y coeficiente de variación en %(V) de los grupos de cationes $3R^2$ y $2R^3$ en las micas de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Sección	n	$3R^2$			$2R^3$		
		X	S	V	X	S	V
Monte Urko							
Db	5	.08	.03	42	.73	.25	34
K/T	2	.16	.03	16	.41	.23	56
Mt	6	.07	.02	29	.64	.27	42
Sopelana							
Db	13	.26	.11	43	.40	.23	57
K/T	2	.09	.02	22	.67	.06	9
Mt	3	.35	.04	11	.44	.23	52
Zumaya							
Db	7	.18	.07	41	.49	.22	44
K/T	3	.22	.07	31	.67	.06	8
Mt	4	.08	.05	59	.71	.12	17
Hendaya							
Db	1	-	-	-	-	-	-
K/T	4	.13	.08	62	.77	.13	17
Mt	7	.15	.08	56	.72	.07	10
Biarritz							
Db	11	.09	.03	34	.80	.08	10
K/T	3	.11	.17	15	.72	.03	5
Mt	6	.13	.07	57	.68	.17	25

n = n° de microanálisis; Db = Daniense basal; K/T = Límite Cretácico-Terciario; Mt = Maastrichtiense terminal.

Las esmectitas. Los resultados de los microanálisis realizados revelan que la mayor parte de las partículas consideradas como esmectitas lo son realmente. Así se deduce de su ubicación en el diagrama de Velde (Fig. V.7) en un área próxima al vértice $2R^3$.

La variación cuantitativa de los diversos grupos de cationes se resume en la Tabla V.5. Las menores variaciones se producen en el grupo $2R^3$ y las mayores en el $3R^2$, es decir en el contenido en Mg ya que todo el hierro se ha considerado como férrico.

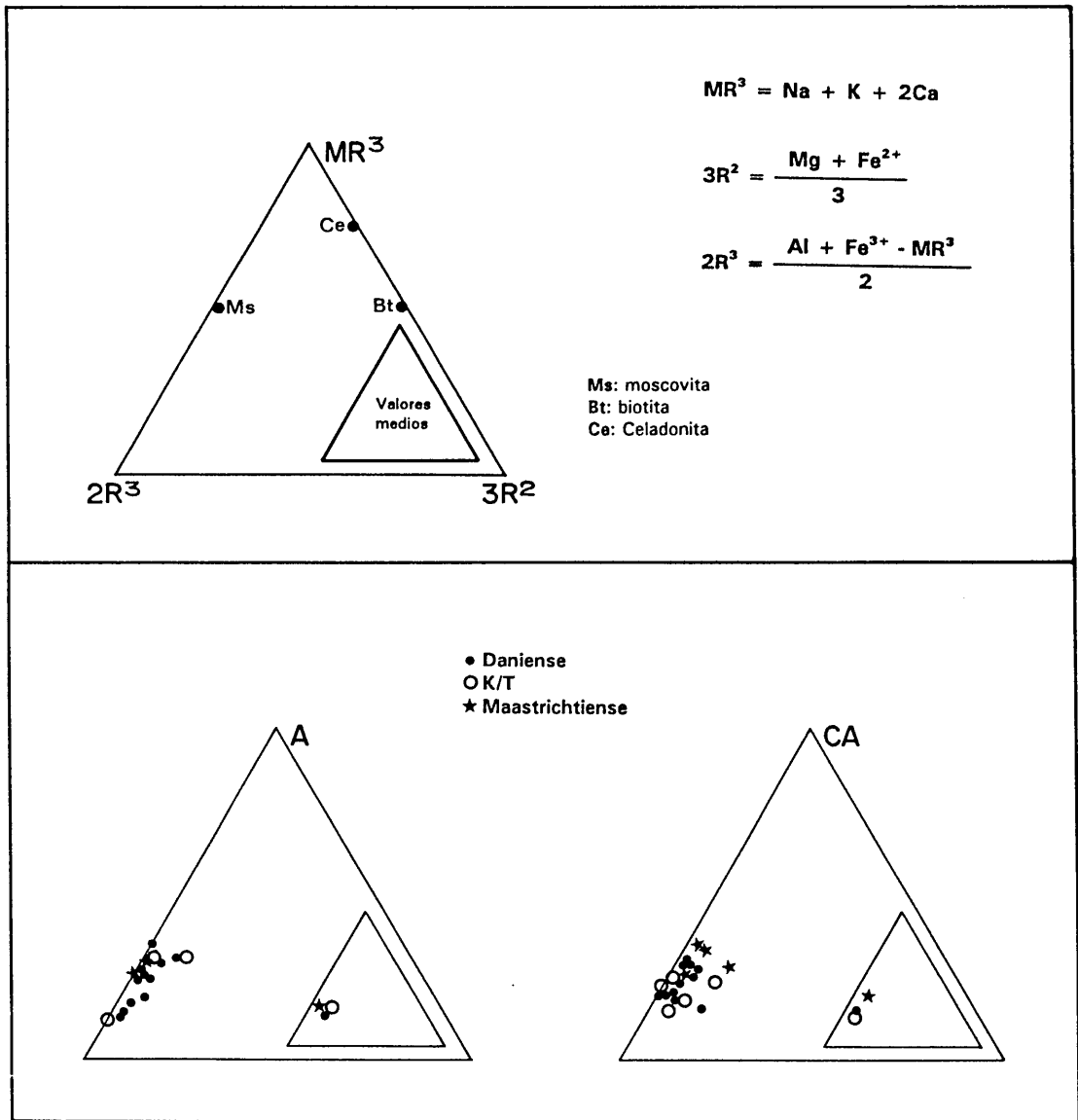


Fig. V.7. Representación de las esmectitas de las secciones de Agost (A) y Caravaca (CA) en el diagrama de Velde (1985).

Tabla V.5. Valores medios (X), desviación estándar (S) y coeficiente de variación en % (V) de los grupos de cationes MR^3 , $3R^2$ y $2R^3$ en las esmectitas de las Cordilleras Béticas.

Sección	n	MR^3			$3R^2$			$2R^3$		
		X	S	V	X	S	V	X	S	V
Agost										
Db	12	.33	.11	33	.06	.03	50	.99	.07	7
K/T	4	.34	.12	35	.07	.06	86	.92	.13	14
Mt	2	.38	.01	3	.03	0	0	1.02	.07	7
Caravaca										
Db	12	.32	.06	19	.07	.04	57	.96	.05	5
K/T	5	.28	.05	18	.08	.06	75	.97	.06	6
Mt	4	.42	.04	9	.10	.06	60	.85	.07	8

n = n° de microanálisis; Db = Daniense basal; K/T = Límite Cretácico-Terciario; Mt = Maastrichtiense terminal.

La analogía entre las esmectitas de las secciones de Agost y Caravaca es patente (Fig. V.7), notándose una separación, en la sección de Caravaca, entre las correspondientes al Maastrichtiense terminal, y las del Daniense basal y del límite K/T que ocupan posiciones de esmectitas s. str. En la sección de Agost, esta tendencia es patente para las muestras del Daniense basal (en general más próximas al vértice $2R^3$), aunque sus posiciones coinciden parcialmente con las del K/T y con las del Maastrichtiense terminal.

Tanto las esmectitas de Agost como las de Caravaca son claramente de carácter dioctaédrico, según se desprende de su posición en el diagrama binario de la Fig. V.8.

Algunos autores (e.g. Grim y Kulbicki, 1961; Schultz, 1969) han puesto de relieve la existencia de significativas diferencias en la composición de las esmectitas alumínicas dioctaédricas, especialmente debido a su contenido en Mg. Así, Schultz (op. cit.) distingue hasta siete grupos en las esmectitas dioctaédricas, en función de las sustituciones iónicas, de la carga octaédrica en relación a la tetraédrica, y de la temperatura de deshidroxilación. De entre ellos destacamos aquí los siguientes:

5. "No ideal" Montmorillonita rica en Fe (>0.3)
6. Beidellita
7. "No ideal" beidellita rica en Fe (>0.3)

La representación de las muestras de Agost y de Caravaca en el diagrama ternario de la Fig. V.9, permite observar que la homogeneidad de las esmectitas dioctaédricas estudiadas (según se deducía del diagrama binario de la Fig. V.8) puede matizarse marcando algunas diferencias.

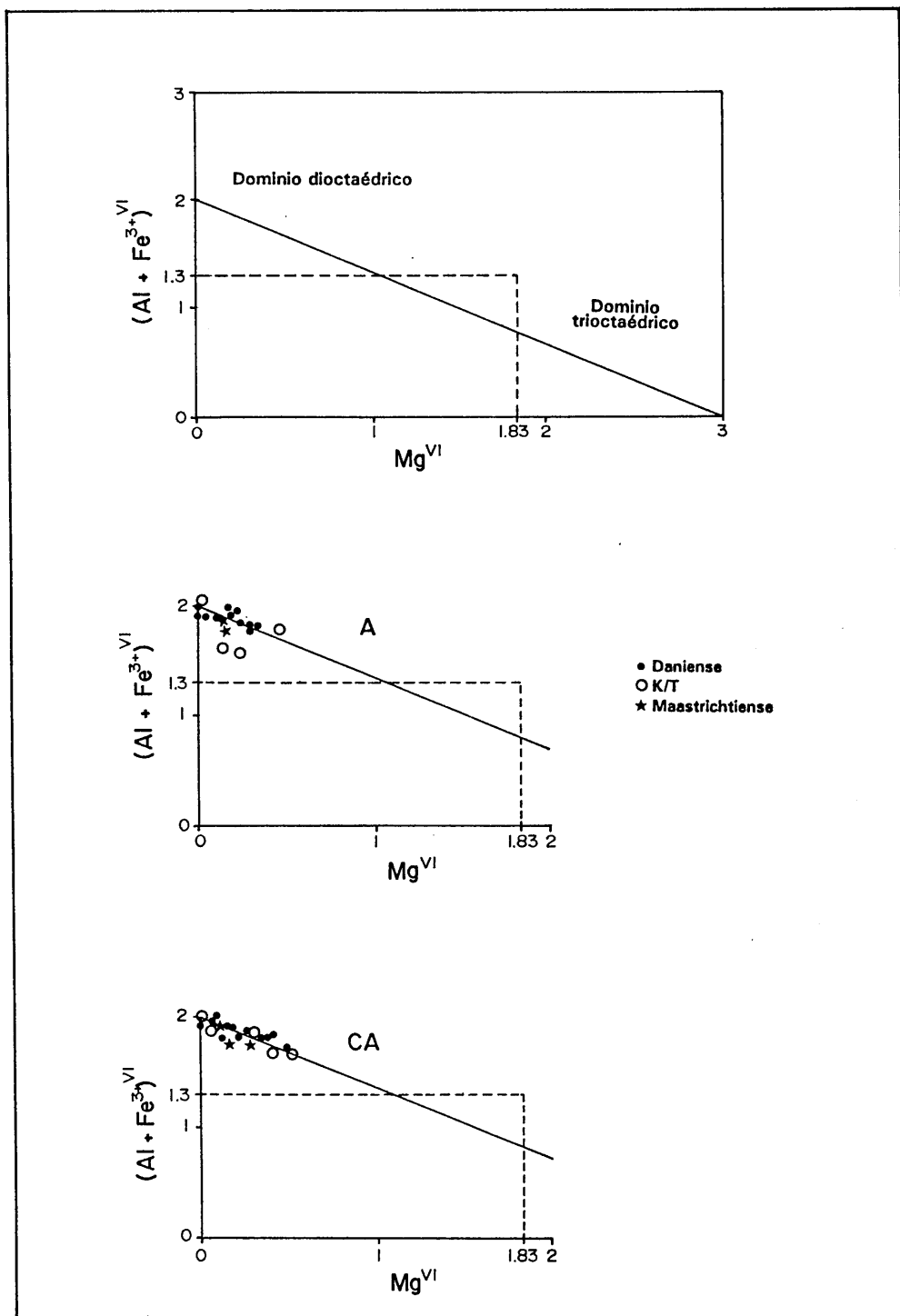


Fig. V.8. Representación de las esmectitas de las secciones de Agost (A) y Caravaca (CA) en el diagrama $(Al + Fe^{3+})^{VI}$ frente a Mg^{VI} .

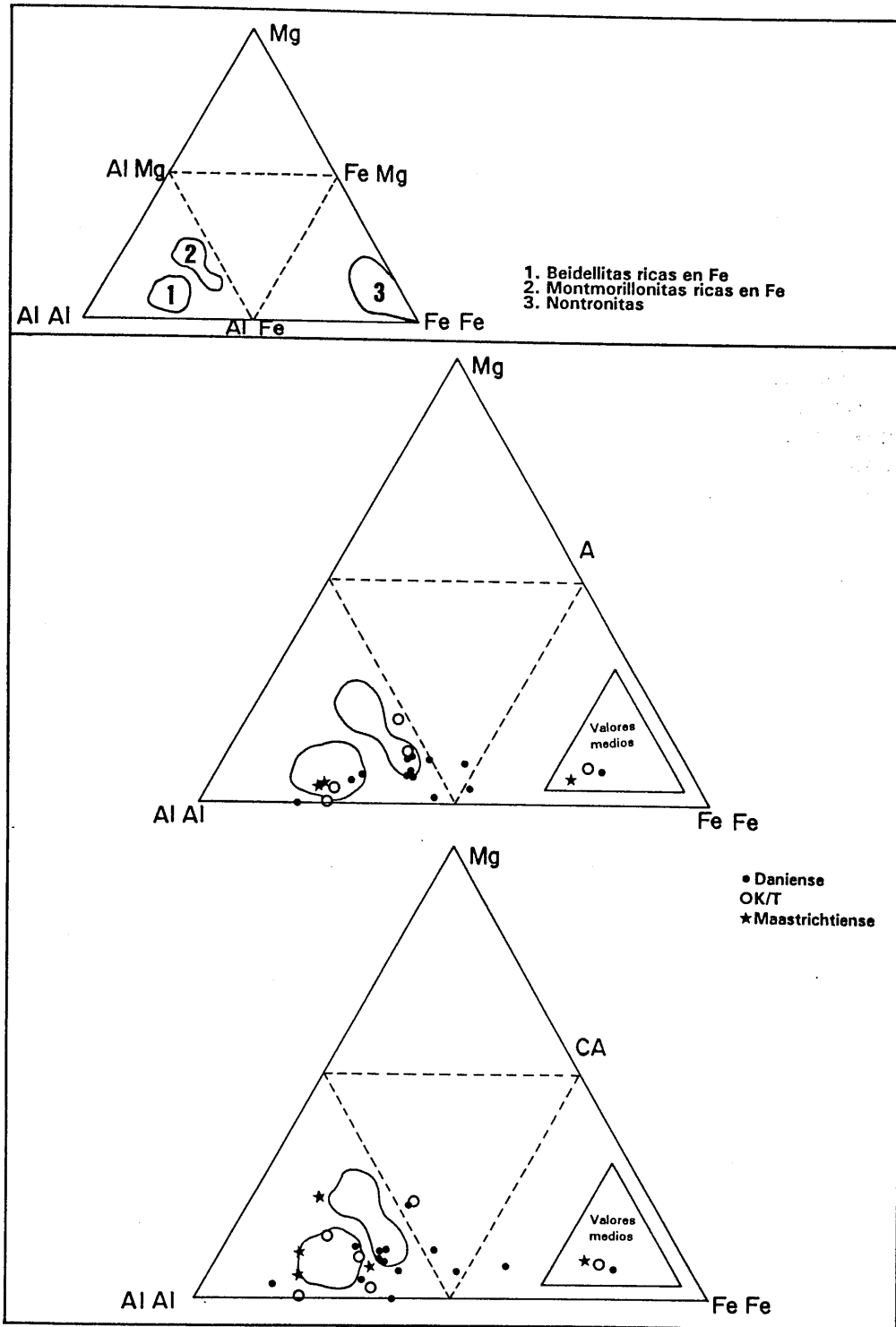


Fig V.9. Diagrama ternario para esmectitas dioctaédricas (Güven, 1988). A: Agost, CA: Caravaca.

1. En efecto, la mayoría de las partículas analizadas se sitúan en el campo de las esmectitas alumínicas, es decir dentro del triángulo AlAl-AIFe-AMg. Una buena parte de ellas corresponde a beidellitas férricas (campo 1) -que serían las equivalentes a las denominadas beidellitas con carácter nontronítico en las Tablas IV.3 y IV.6-, y algunas a montmorillonitas férricas (campo 2).

2. Algunas partículas analizadas se sitúan en el triángulo FeMg-AMg-AIFe. En concreto, dos muestras del Daniense basal de la sección de Agost, y cuatro de la sección de Caravaca (tres de ellas del Terciario y una del nivel K/T). Esmectitas de análoga composición fueron interpretadas por Brigatti (1983) como intermedias entre nontronitas y montmorillonitas "no ideales" ricas en hierro según la nomenclatura de Schultz (1969). Podrían ser las equivalentes a las que en esta Tesis (Tablas IV.3 y IV.6) se denominan como nontronitas de carácter beidellítico, de acuerdo con las ideas de Caillère et al. (1982) según las cuales se considera beidellita cuando el Fe^{3+} es inferior a 0.5 y nontronita cuando es superior a 1.

3. No existe ninguna muestra que corresponda al campo composicional 3 (nontronita) representado en la Fig. V.9. Sin embargo, en función de los criterios de Caillère et al. (op. cit.), ya expresados en el punto anterior, es clara la existencia de partículas de composición nontronítica (Tablas IV.3 y IV.6).

4. Del diagrama de la Fig. V.9 se deduce también una tendencia hacia mayores contenidos en hierro en las esmectitas del Daniense basal. Las correspondientes al nivel del K/T ocupan posiciones intermedias entre éstas y las del Maastrichtiense terminal.

Significado paleoambiental de las asociaciones de minerales de la arcilla en el tránsito Cretácico-Terciario

Como se ha mencionado en el Capítulo de "Introducción", el tránsito K/T coincide con la extinción de muchas especies marinas y terrestres, habiéndose puesto de relieve también contemporáneamente importantes cambios geoquímicos y una significativa actividad volcánica. Las asociaciones de los minerales de la arcilla son sensibles a las modificaciones ambientales, incluyendo los cambios climáticos, los procesos erosivos, la actividad tectónica, las variaciones de la circulación oceánica y la actividad volcánica (Chamley, 1989; Robert y Chamley, 1990). Bajo esta perspectiva se ha enfocado el presente Apartado sobre las causas de las anomalías existentes en este intervalo geológico.

La mineralogía de arcillas encontrada en las secciones del K/T estudiadas por varios autores, es relativamente variada. En la Tabla V.6 se resumen los aspectos más significativos de algunas de ellas.

Tabla V.6. Principales minerales de la arcilla en el límite K/T de varias secciones estratigráficas.

Sección	Minerales de la arcilla	Referencia
Stevns Klint, Dinamarca	S	<i>Kastner et al. (1984)</i>
Nye Klov, Dinamarca	S	<i>Rampino & Reynolds (1983)</i>
" " "	S, Ill	<i>Elliot et al. (1989)</i>
Raton Basin, USA	I/S, Kln	<i>Pollastro & Pillmore (1987)</i>
Walvis Ridge, SE Atlántico	Ill, Chl, I/S, Kln, Pal	<i>Robert & Chamley (1990)</i>
Maud Rise, Weddell Sea	S, Chl, Ill, I/S, Kln	" " "
Dogie Creek, USA	S, Kln	<i>Bohor et al. (1984)</i>
Gubbio, Italia	Ill, Kln, I/S	<i>Rampino & Reynolds (1983)</i>
" " "	Ill, Kln, Chl, I/S	<i>Robert & Chamley (1990)</i>
El Kef, Túnez	S, Kln, Ill	<i>Rampino & Reynolds (1983)</i>
" " "	Ill, Kln	<i>Robert & Chamley (1990)</i>
Caravaca, España	S, Kln, Ill	<i>Rampino & Reynolds (1983)</i>
" " "	S	<i>Jéhanno et al. (1987)</i>
" " "	S, Kln, Ill, Pal	<i>Esta Tesis</i>
Agost, España	S, Kln, Ill, Pal	" "
Monte Urko, España	Ill, Chl	" "
Sopelana, España	Ill, R1 I/S, Kln	" "
Zumaya, España	Ill, R1 I/S, Chl	" "
Hendaya, Francia	Ill, Kln, R1 I/S	" "
Biarritz, Francia	Ill, Kln, R1 I/S	" "

S = esmectita, Ill = illita, I/S = interestratificados illita-esmectita, R1 I/S = idem. tipo R1, Kln = caolinita, Chl = clorita, Pal = paligorskita.

Estas asociaciones minerales han sido explicadas de distinta forma, según los partidarios de las teorías extraterrestre o de la terrestre, cuyos argumentos más esenciales se resumen seguidamente.

Causas extraterrestres. Kastner et al. (1984), investigando el límite K/T en la sección de Stevns Klint, encuentran esmectita magnésica como único mineral de la lámina de sedimento, en contraste con la existencia de illita, interestratificados illita-esmectita y cuarzo en los niveles supra e infrayacentes. Para estos autores, la presencia exclusiva de esmectita en el límite y el elevado valor de su $\delta^{18}\text{O}$ sugieren su formación in situ procedente de la alteración de vidrios. La génesis de esta esmectita, a partir de un impacto extraterrestre más que de vidrios volcánicos en un ambiente marino, la argumentan por el elevado contenido en Ir y en Au, y por la ausencia de anomalía negativa en Ce. Estos autores sugieren que la lámina de esmectita se formó autigénicamente en un ambiente diagenético submarino con baja relación agua/sedimento, tal vez isoquímicamente a partir de las esférulas aluminicas y aluminosilicatadas ricas en Fe.

Pollastro y Pillmore (1987) estudian una secuencia del K/T en Nuevo Méjico y Colorado (Raton Basin, USA), en la que la lámina del tránsito está constituida por caolinita bien cristalizada e interestratificados illita-esmectita, asociados a cuarzos de choque y a anomalías de Ir, Cr y otros elementos. Estos autores estiman que los minerales de la arcilla se formaron también por alteración in situ de material vítreo, y consideran que la caolinita es la fase diagenética estable del material radiactivo pulverulento primeramente alterado a microesférulas de haloisita o de alofana.

Análogas conclusiones obtienen Bohor et al. (1984) y Bohor et al. (1987) al estudiar el K/T en una serie continental con desarrollo de paleosuelos en la "Lance Formation" en Dogie Creek (Wyoming, USA), en la que el nivel del límite consta de 3 cm de arcilla caolínítica con esférulas de goyacita, por encima del cual existe un horizonte esmectítico (2-3 mm) en el que la anomalía de Ir alcanza 21 ppb. Otros autores, por el contrario, opinan que la génesis de estos minerales se debe a cambios en las condiciones edafológicas y no a causas relacionadas con procesos extraterrestres (Fastovsky et al. 1989).

Causas terrestres. Los defensores de esta teoría ponen énfasis en que las anomalías detectadas en el K/T, también las mineralógicas, están posiblemente relacionadas con una intensa y amplia actividad volcánica (Courtilot y Cisowski, 1987; Hallam, 1987). Tomemos, por ejemplo, el trabajo de Rampino y Reynolds (1983) en el que estudian los minerales de la arcilla en el límite K/T de cuatro localidades del W de Europa y del N de Africa, concluyendo que "existen grandes diferencias entre la mineralogía de arcillas del K/T en cada una de ellas".

- El K/T en la sección de Nye Klov, Dinamarca, es muy similar al de Stevns Klint situado a 300 km. Para estos autores la esmectita del sedimento se originó por alteración de material volcanogénico, sin necesidad de la intervención del impacto de un asteroide.

- La sección de Gubbio, Italia Central, presenta una asociación detrítica de illita y caolinita en el nivel del K/T y hasta 1.73 m por debajo. Algunos autores ponen de relieve el incremento de caolinita en las proximidades del K/T (e.g. Wezel et al., 1981; Johnsson y Reynolds, 1986; Jéhanno et al., 1987), atribuible a un aumento de las condiciones erosivas debido a movimientos del margen continental, a cambios en las pautas deposicionales, a variaciones climáticas, a descenso del nivel del mar o a la incidencia de nuevas áreas fuentes.

- Las asociaciones de minerales de la arcilla del límite K/T en las secciones de Caravaca (España) y El Kef (Túnez) son comparables: esmectita y caolinita, acompañadas de illita. Para Rampino y Reynolds (1983) la esmectita procede de la alteración de material volcánico, y la caolinita sería el resultado del aporte terrígeno o de la alteración bentonítica.

En las secciones estudiadas en esta Tesis se han diferenciado dos asociaciones de minerales de la arcilla para el límite Cretácico-Terciario, una para las Cordilleras Béticas (*esmectita-caolinita-illita-(paligorskita-clorita)*) y otra para la Cuenca Vasco-Cantábrica (*illita-R1 illita/esmectita-caolinita-clorita*).

En el caso de las secciones de las **Cordilleras Béticas**, y dejando por ahora la discusión sobre las esmectitas, conviene destacar los siguientes hechos:

- la presencia de los mismos minerales de la arcilla en la lámina de sedimento del K/T y en los niveles supra- e infrayacentes, como sucede en otras secuencias (Walvis Ridge, El Kef, Gubbio, Nye Kløv), y en contraposición a lo descrito por Kastner et al. (1984) en la secuencia de Stevns Klint.

- la asociación característica del K/T en las secciones de Agost y de Caravaca incluye minerales claramente detríticos como son la illita, la caolinita, la clorita y, tal vez, la paligorskita.

- en efecto, existen otros criterios que avalan un aumento del detritismo en los niveles próximos al K/T en estas secciones. Así, por ejemplo, es patente el incremento del contenido en cuarzo en los niveles situados hasta 17 cm por encima del K/T en la sección de Agost (Tabla IV.1), y hasta el nivel CA-7 a 4 cm por encima del límite en la secuencia de Caravaca (Tabla IV.4).

En el mismo sentido hay que destacar el incremento de las proporciones de caolinita en los niveles danienses de Agost (Tabla IV.1), aumento que es claramente perceptible hasta 23 cm por encima del K/T (muestra A-10 con un 45% de este mineral); menos manifiesto se presenta en la sección de Caravaca aunque los contenidos más elevados aparecen también en las muestras danienses (Tabla IV.4, muestra CA-6 a 2 cm por encima del K/T, o muestra CA-9 a 9 cm también por encima, con un 40% y un 42% de caolinita respectivamente).

Estos porcentajes de caolinita, que ocasionalmente sobresalen de la media de los niveles terciarios, son análogos a los encontrados también en el Maastrichtiense terminal (Tablas IV.1 y IV.4, Fig. V.3). Es decir, el contenido de caolinita disminuye justamente en el nivel del límite K/T en estas secciones. La mayor abundancia de este mineral en los niveles del Cretácico terminal y del Daniense basal ha sido también detectada en las secciones de Gubbio y de El Kef. Concordante con este incremento del carácter detrítico es el hecho de la presencia sistemática, aunque en proporciones no cuantificables, de clorita en los niveles terciarios (hasta el situado a 12 cm por encima del K/T en Agost), según Martínez Ruíz et al. (1992 a).

- Datos geoquímicos, en especial los elevados valores del índice de detritismo D (superiores a 0.6) ($D = Al/(Al + Fe + Mn)$, Chamley, 1989) encontrados en los niveles infra- y suprayacentes al K/T, tanto en Agost como en Caravaca, indican que el aporte detrítico en estas épocas fue importante, de acuerdo con las ideas de Chamley et al. (1984). Los valores del índice D son los siguientes:

Sección	Maastrichtiense terminal (D)	K/T (D)	Daniense basal (D)
Agost	0.70 (4 cm -)	0.47	0.71 (0.5 cm +) a 0.69 (10 cm +)
Caravaca	0.72 (1 cm -)	0.46	0.71 (1 cm +) a 0.69 (4 cm +)

Existe concordancia entre los valores del índice D y de la relación Ce/Ce^* (Ce^* corresponde a la concentración obtenida mediante extrapolación entre La y Nd, según Courtois y Hoffert, 1977): 0.81 en el Maastrichtiense terminal, y entre 0.90 y 0.71 en el Daniense basal, tanto para Agost como para Caravaca.

En las secuencias de la Cuenca Vasco-Cantábrica la asociación característica de minerales de la arcilla es illita-R1 illita/esmectita-caolinita-clorita, como se ha indicado anteriormente. Se trata de una asociación que refleja también la presencia de minerales detríticos, heredados. Lo mismo que en las secciones de las Cordilleras Béticas, en todas las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica la mineralogía del nivel del K/T es cualitativamente la misma que la del Maastrichtiense terminal y que la del Daniense basal.

Según se ha indicado al caracterizar composicionalmente las *micas*, éstas corresponden en todas las secciones a micas de carácter fengítico, habiéndose detectado composiciones propias de moscovitas y siendo de índole menor la tendencia illítica (Fig. V.6).

La *clorita* es escasa en las secciones de Biarritz, Hendaya y Sopelana, en las que aparece siempre como mineral en trazas. Sin embargo está muy bien definida su presencia en las de Monte Urko y Zumaya (Fig. V.4). En ambas secciones es un mineral abundante en las muestras del Maastrichtiense terminal, especialmente en Monte Urko (Tabla IV.7, Fig. V.4) donde a partir del límite K/T disminuye considerablemente su proporción. La interpretación de este hecho puede ser doble. Por un lado, como consecuencia de un incremento en el grado de diagénesis -hipótesis poco verosímil ya que no se observa incremento en la proporción de R1 illita-esmectita que, incluso son inexistentes en Monte Urko- o más probablemente como el resultado de cambios litológicos.

Así, en la sección de Zumaya es clara la intercalación, siempre en el Maastrichtiense terminal, de niveles más ricos en clorita con otros que no lo son, por lo que el efecto diagenético parece, en efecto, descartable como causante de las elevadas proporciones de clorita.

Los contenidos de *caolinita* en la lámina de sedimento del K/T son variables de unas secciones a otras y en relación al Maastrichtiense y al Daniense. En la sección de Sopelana es muy claro el incremento desde el nivel más alto del Maastrichtiense (muestra SO-9 a 1 cm por debajo del K/T) ininterrumpidamente hasta 14 cm por encima del K/T (muestra SO-15, Tabla IV.10). En este sentido este comportamiento es diferente al observado en las secciones de las Cordilleras Béticas y al indicado por otros autores para las de Gubbio y El Kef, en las que se aprecia una disminución de caolinita en el límite K/T. En la sección de Sopelana también es observable un relativo aumento continuado desde el nivel daniense SO-18 al SO-22 (Tabla IV.10), lo que pudiera interpretarse como que en esta sección han existido dos momentos de importantes aportes de material detrítico.

La sección de Hendaya ofrece un comportamiento comparable al de las secciones béticas y a otras mundialmente estudiadas. Es decir, los niveles del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal son más ricos en caolinita que el nivel del K/T y que los danienses más superiores. En la sección de Biarritz la pauta es semejante a la indicada para la sección de

Sopelana, ya que el contenido en caolinita es aproximadamente igual a lo largo del K/T y, al menos, hasta el nivel B-5 situado a 12 cm por encima del K/T (Tabla IV.17). Se mantiene perceptible, como siempre, un aumento de caolinita en el nivel más alto del Maastrichtiense terminal.

El índice de detritismo D en las secuencias de esta Cuenca es casi siempre superior al de las muestras de las secciones béticas, lo que confirma la mayor y más homogénea influencia detrítica en aquellas secuencias. Su rango de valores es el siguiente:

Sección	Maastrichtiense terminal	K/T	Daniense basal
Monte Urko	0.68-0.71	0.75	0.77-0.78
Sopelana	0.73-0.74	0.68	0.73-0.76
Zumaya	0.69-0.70	0.21	0.73-0.74
Hendaya	0.66-0.75	0.70	0.69-0.70
Biarritz	0.65-0.67	0.64	0.64-0.65

Estos valores están calculados para los últimos 13 cm del Maastrichtiense terminal y los primeros 7 cm del Daniense basal.

Las micas detríticas y la clorita son minerales heredados de las rocas del área fuente. La colinita debe ser considerada como procedente de suelos desarrollados en el área fuente bajo condiciones de clima cálido y húmedo como el que prevaleció en este dominio peri-Atlántico durante el Cretácico y la mayor parte del Terciario, de acuerdo con las ideas de Chamley (1979) y de Miller et al. (1987). Su abundancia en algunas de las secuencias estudiadas sería indicativa de la proximidad relativa de relieves emergidos, lo cual es particularmente cierto en el Paleoceno, representado en este sector por facies depositadas bajo un régimen regresivo (Ramírez del Pozo, 1973).

En todas las secuencias de la Cuenca Vasco-Cantábrica, excepto en la de Monte Urko, se ha detectado la existencia de *interestratificados illita-esmectita tipo R1* (según la denominación de Reynolds, 1980) en los que la proporción de capas expandibles puede variar entre 15% y 40%, cuantificadas según los métodos de Reynolds y Hower (1970) y de Srodon (1984). Este tipo de interestratificados ha sido también encontrado en otras secciones del sector N de esta Cuenca por Aróstegui et al. (1991), cuya génesis relacionan con el grado de diagénesis experimentado por los sedimentos pudiendo justificarse así, en consecuencia, la inexistencia de esmectita como fase mineral independiente en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica. De hecho, según estos autores el grado de diagénesis progresa hasta la completa ausencia de dominios de esmectita (formación de R=3) en el Cretácico inferior.

La asociación de minerales de la arcilla encontrada en las secciones estudiadas en esta Memoria es compatible con las condiciones de diagénesis media alcanzadas en esta Cuenca, en las que la caolinita es aún estable y, por supuesto, la illita detrítica, la clorita y los interestratificados R1 illita-esmectita.

Las *esmeclitas* son minerales presentes únicamente en las secciones béticas, tanto en el Daniense basal como en el Maastrichtiense terminal, aunque sus proporciones aumentan significativamente en el nivel del tránsito K/T (Fig. V.3) siendo -por tanto- el mineral mayoritario y más característico en las secciones de Agost y de Caravaca, como ya se indicó.

Este grupo incluye un amplio número de minerales cuyo origen puede ser muy diverso. En este sentido, Chamley (1989) resume seis posibles esquemas genéticos (Fig. V.10) entre los que destacamos los siguientes: a) procedentes de suelos desarrollados bajo condiciones hidrolizantes en áreas pobremente drenadas, o de antiguos sedimentos procedentes de la erosión de tales suelos (esencialmente beidellitas Al-Fe); b) alteración subaérea de productos volcánicos (esmeclitas Al a Mg o de Fe); c) evolución submarina de productos volcánicos bajo influencia hidrotermal (esmeclitas Mg) o sin ella (esmeclitas Fe); d) precipitación in situ o procedentes de esmeclitas en ambientes evaporíticos, en cuencas más o menos alcalinas (esmeclitas Mg originadas en lagos antiguos o en cuencas perimarinadas).

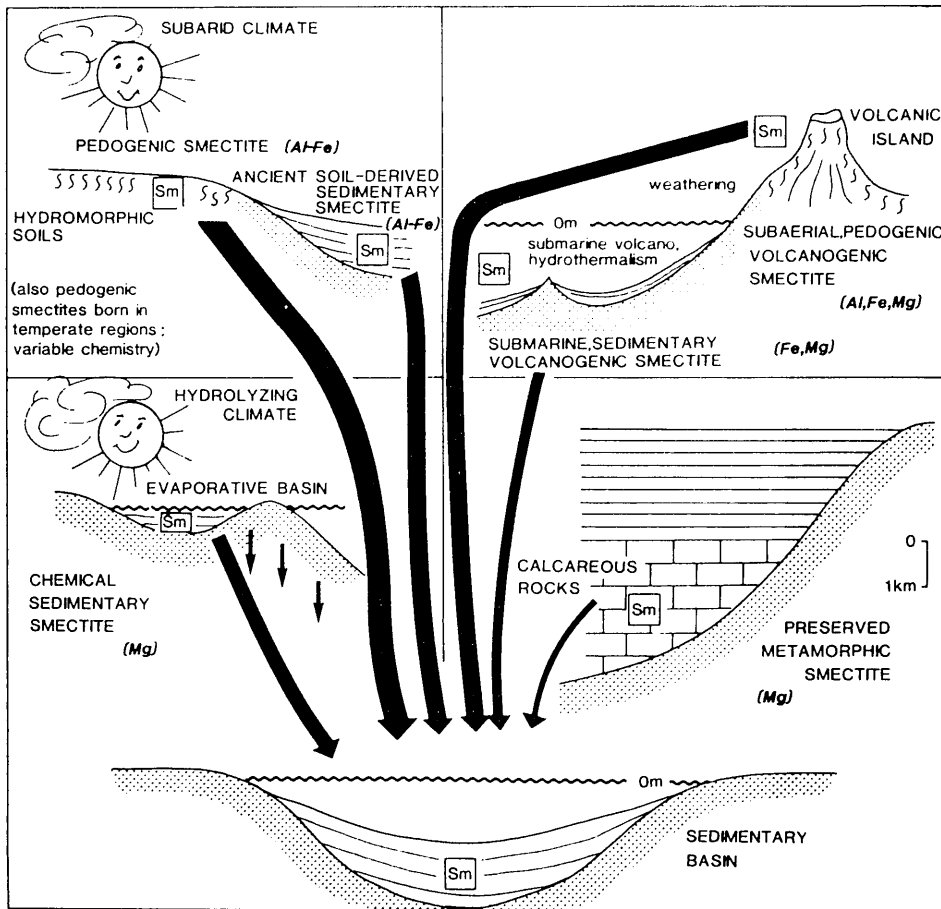


Fig. V.10. Posibles orígenes de las esmeclitas (Chamley, 1989).

La presencia de este mineral, como se expuso en las páginas precedentes, es interpretada de forma diversa por los defensores de las causas extraterrestres o terrestres como generadoras de las anomalías acaecidas en el límite K/T. En las secciones de Agost y de Caravaca los hechos más significativos, como ya se ha señalado al comentar la caracterización química de las esmectitas, son los siguientes:

1. Todas las esmectitas son dioctaédricas. Su composición química es análoga en ambas secciones. No existen diferencias significativas entre las esmectitas pertenecientes al Maastrichtiense, al Daniense basal y al límite K/T.

2. La mayoría corresponde a beidellitas ricas en Fe o a nontronitas beidellíticas, según la nomenclatura recomendada por Caillère et al. (1982). Algunas partículas presentan composiciones de nontronita.

3. Su situación en un diagrama ternario Al^M -Si-(Fe + Mg) corresponde al área de las esmectitas procedentes de la alteración de rocas volcánicas (Fig. V.11).

4. De hecho, su comparación con otras esmectitas procedentes de la alteración de rocas volcánicas o de sedimentos para los que se ha propuesto tal génesis (López Galindo, 1986), pone de relieve su coincidencia composicional (Fig. V.12 y V.13). Los microanálisis de TEM de las esmectitas de Agost y Caravaca revelan el siguiente orden de abundancia: $Al > Fe > Mg$, datos interpretados como característicos de esmectitas relacionadas con alteración de rocas basálticas (Kastner, 1976).

En nuestra opinión los hechos resumidos anteriormente son concordantes con una génesis única para las esmectitas del Cretácico terminal, del límite K/T y del Daniense basal. Esto es contrario a lo indicado por Kastner et al. (1984) para la secuencia de Stevns Klint, en la que la lámina de sedimento K/T está compuesta por esmectita Mg interpretada como procedente de la alteración isoquímica de material procedente del impacto.

López Galindo (1986) propone la alteración halmirolítica de rocas volcánicas submarinas como posible fuente de la extremada riqueza en esmectita de la facies tipo black-shale del Cretácico medio en la Zona Subbética de las Cordilleras Béticas. Este autor encuentra algunas esmectitas trioctaédricas, como testigos de tal alteración, que diagenéticamente variaron hacia composiciones dioctaédricas. Este esquema genético es concordante con la presencia de ópalo CT y de clinoptilolita (López Galindo, op. cit.).

Las esmectitas estudiadas en esta Tesis pueden tener este mismo origen, dada su similitud composicional, aunque en nuestro caso no se han detectado trazas de ópalo ni de ceolitas. No obstante, las esmectitas de Agost y de Caravaca también pueden ser el resultado de la erosión de suelos desarrollados sobre material volcánico o de suelos generados bajo condiciones cálidas e hidrolizantes. En este contexto, las áreas prebéticas emergidas en esta época (Fig. III.2,b) podrían haber actuado como área fuente en esta segunda hipótesis.

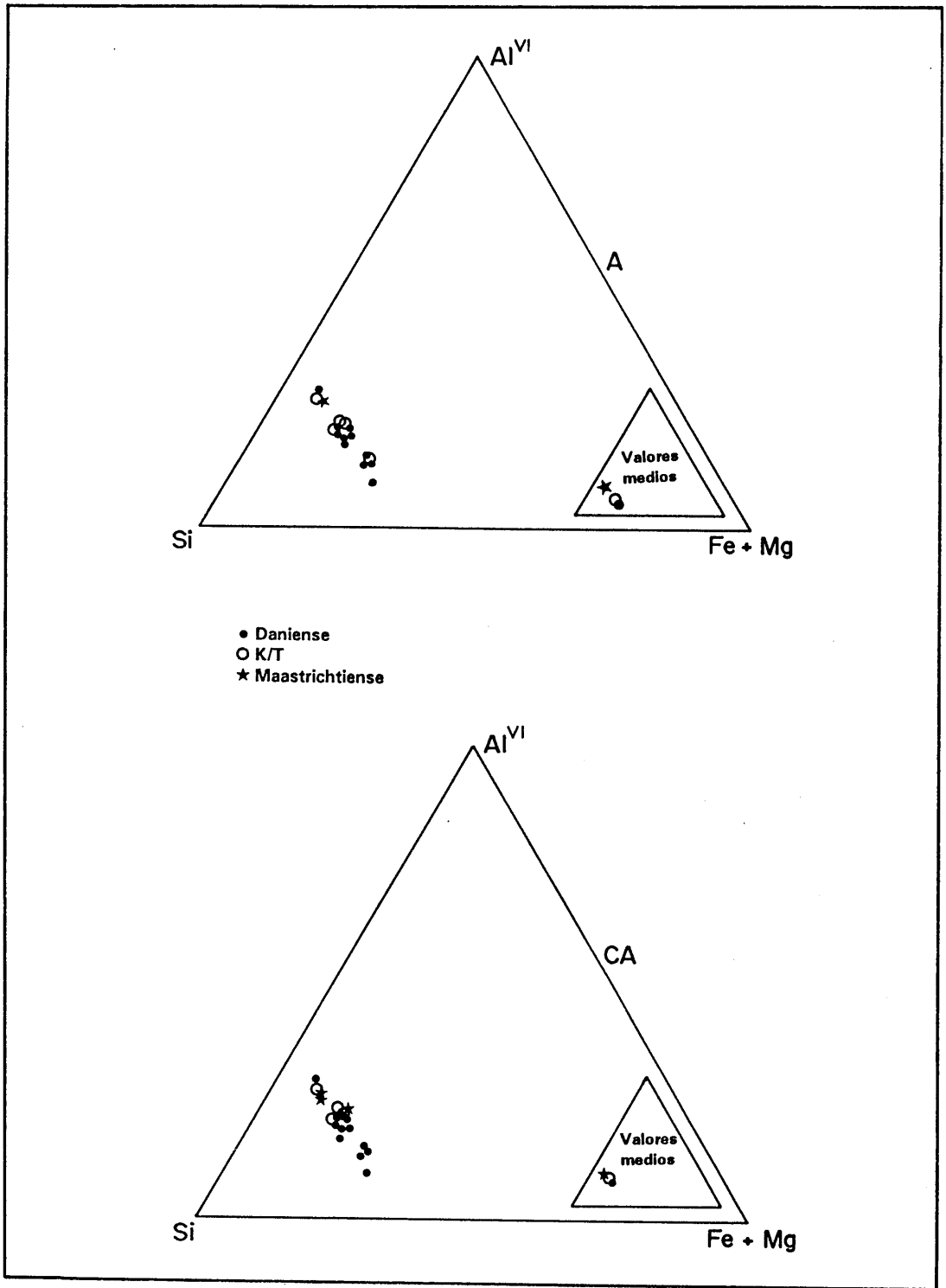


Fig. V.11. Representación de las esmectitas de las secciones de Agost (A) y Caravaca (CA) en el diagrama ternario Al^{VI} -Si-(Fe + Mg).

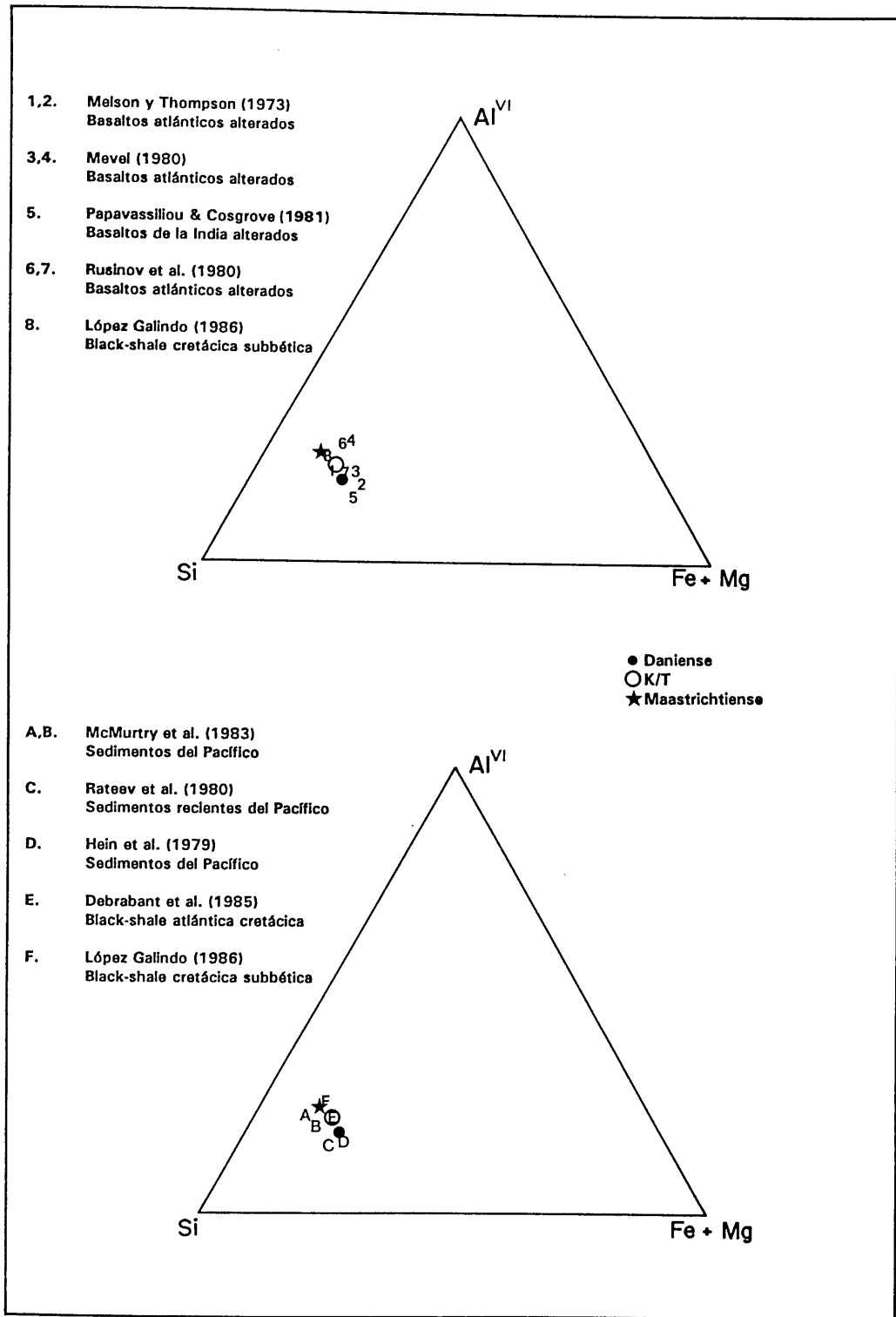


Fig. V.12. Comparación de las esmectitas de la sección de Agost con las procedentes de otras rocas y sedimentos.

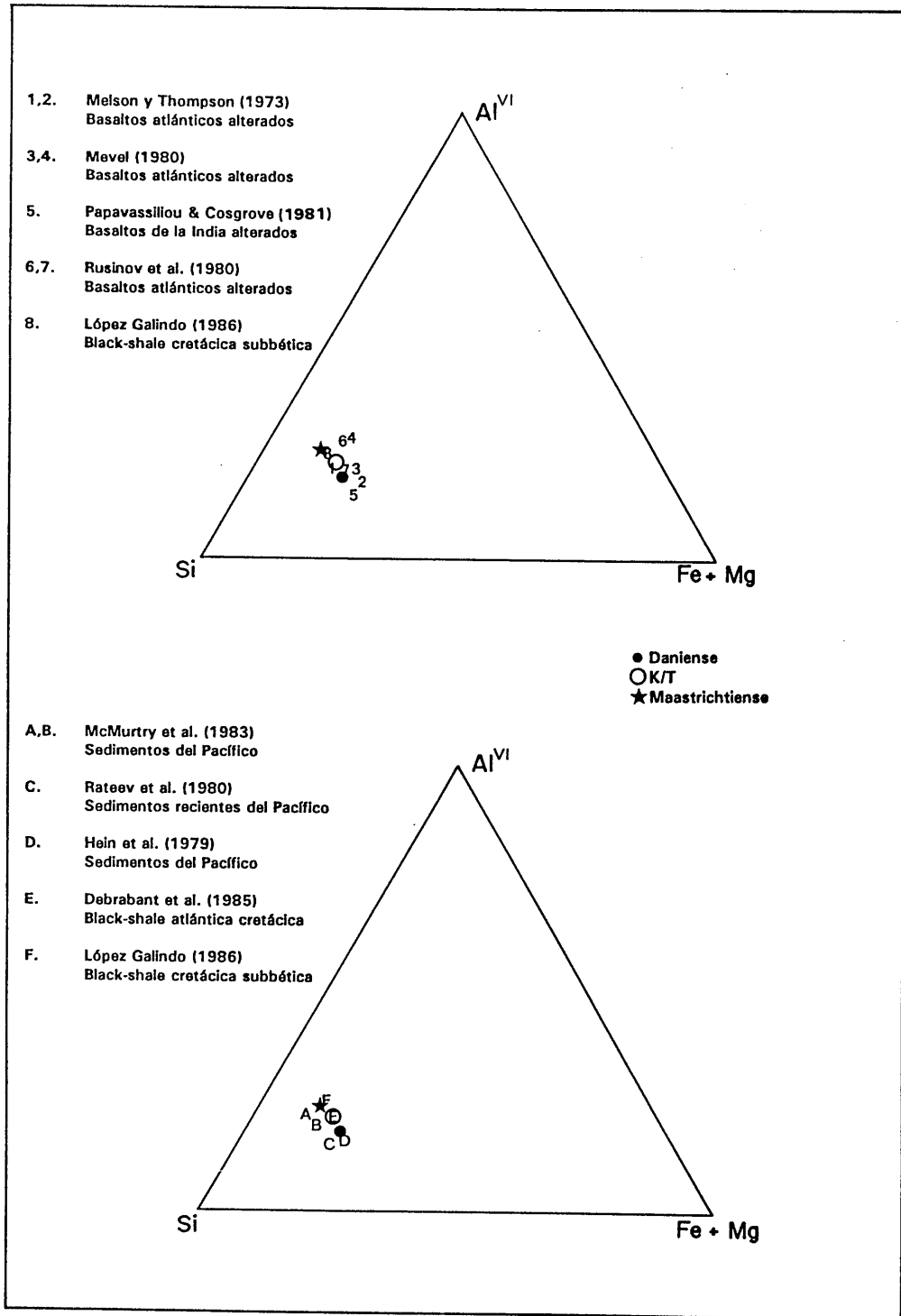


Fig. V.13. Comparación de las esmectitas de la sección de Caravaca con las procedentes de otras rocas y sedimentos.

Como *conclusiones más significativas* pueden mencionarse las siguientes:

1. El tránsito Cretácico-Terciario se caracteriza por presentar dos asociaciones de minerales de la arcilla. En las Cordilleras Béticas esmectita-caolinita-ilita- (paligorskita-clorita); en la Cuenca Vasco-Cantábrica ilita-R1 ilita/esmectita- caolinita-clorita.
2. Todos los minerales identificados aparecen normalmente en los ambientes sedimentario y en los suelos, así como en los sedimentos del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal estudiados. Además, existe homogeneidad composicional en los minerales de la arcilla maastrichtienses, danienses y del tránsito K/T.
3. Ello pone de manifiesto la ausencia de una anomalía mineralógica en un único sentido que -en tal caso- pudiera relacionarse con una causa extraterrestre. Por el contrario, como se ha mencionado en el punto 1, la mineralogía de arcillas en las secciones estudiadas está controlada por las áreas fuentes circundantes y por la geología de la cuenca de depósito.
4. El clima reinante en la época estudiada fue suficientemente cálido, con contrastes de humedad, como para favorecer la génesis de esmectitas a partir de suelos desarrollados sobre áreas emergidas, como atestigua la existencia abundante de beidellitas Al-Fe. La existencia de importantes proporciones de caolinita, como sucede en la Cuenca Vasco-Cantábrica, está relacionada con la proximidad de áreas emergidas y con la existencia de un clima cálido y húmedo responsable del desarrollo edafológico de este mineral en áreas bien drenadas.
5. La asociación de minerales de la arcilla en las secciones de las Cordilleras Béticas ha podido estar influenciada por la actividad volcánica, dada la abundancia de esmectita y su analogía composicional con las procedentes de la alteración de rocas volcánicas.
6. Aunque se ha descrito un ascenso del nivel del mar durante el Maastrichtiense, que culminó en el límite Cretácico-Terciario (Haq et al., 1987), éste fue seguido de un descenso del nivel del mar justamente por encima del K/T (Pitman, 1978). Este fenómeno, acaecido a escala global, tendría influencia en la mineralogía de arcillas y podría explicar el aumento de caolinita y la permanencia de importantes cantidades de esmectitas por encima del límite K/T en las secciones estudiadas.
7. La inestabilidad tectónica local es también un factor a tener muy en cuenta, como responsable del aumento de la erosión de las áreas fuentes emergidas. Este hecho puede ser invocado no sólo en las secciones de las Cordilleras Béticas sino en las de la Cuenca Vasco-Cantábrica, y ser el causante de los elevados contenidos en ilita y clorita procedentes de la erosión de las rocas del área fuente, y del incremento de caolinita, y parcialmente de esmectita, procedente de la erosión de los suelos.
8. El efecto diagenético es especialmente patente en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica, a excepción de la de Monte Urko. La ausencia de esmectita en esta Cuenca sería explicable de esta manera.

V.2. LAS ESFERULAS DEL TRANSITO CRETACICO-TERCIARIO

La presencia de esférulas en la lámina de sedimento del tránsito K/T en la mayor parte de las secciones estratigráficas, ha sido una de las anomalías que más interés ha despertado como posible prueba de la presencia de material extraterrestre.

En este Apartado se emplearán frecuentemente los términos microtectita y microcristita, cuya definición se expone seguidamente:

Microtectitas (Chao, 1963; Glass, 1982): son tectitas de diámetro inferior a 1 mm. Las tectitas son productos de impactos meteoríticos, caracterizadas por su relativa homogeneidad, la presencia de lechatelierita, la ausencia de cristales primarios y la casi completa ausencia de granos relictos. No están asociadas a anomalías de Ir.

Microcristitas (Glass y Burns, 1987): denominación empleada para esférulas, diagenéticamente alteradas o no, relacionadas con impactos, las cuales sí presentan cristales y se asocian a anomalías de Ir.

En las secciones estudiadas en esta Memoria, las esférulas corresponden a diferentes tipos composicionales (Capítulo IV, Apartado IV.1.2) los cuales se discuten a continuación, atendiendo preferentemente a: composición, morfología, textura y origen (material precursor, asociación con otras anomalías).

Esférulas de feldespato potásico

Naturaleza del feldespato potásico

Fueron Smit y Klaver (1981) quienes describieron por primera vez las esférulas de feldespato potásico en Caravaca. Estos autores plantearon que se habían formado a alta temperatura ya que el feldespato correspondía a sanidina de alta temperatura y que el tipo de texturas podía indicar un enfriamiento rápido. Concluyeron que las esférulas se originaron como gotas de material fundido producto de un impacto, y que el feldespato derivaba de un supuesto asteroide rico en elementos calcófilos y elementos moderadamente volátiles como K, As, Sb y Zn, lo que, por otra parte, explicaría las anomalías geoquímicas en los sedimentos del límite K/T.

A pesar de que sus morfologías -análogas a las de las microtectitas- y sus texturas fibroso radiadas (Lám. IV.13., IV.14, IV.15.a-f) no sugerirían, en principio, un origen diagenético, existen, sin embargo, una serie de evidencias que prueban que el feldespato es de origen diagenético y formado a baja temperatura:

(1) No se trata de una sanidina de alta temperatura. La caracterización estructural del feldespato indica que se trata de un feldespato moderadamente ordenado que, según los parámetros obtenidos (Capítulo IV, Apartado IV.1.2), podría corresponder a ortoclasa o adularia. En ambientes diagenéticos, mientras que la albita sí presenta un grado alto de ordenamiento, los feldespatos potásicos pueden variar desde microclinas altamente ordenadas a sanidinas altamente desordenadas pasando por ortoclasa o adularia parcialmente

desordenadas (Kastner y Siever, 1979), como es el caso de las esférulas del límite K/T estudiadas.

(2) Su composición corresponde a un término extremo de la serie alcalina con muy bajo contenido en Na (Tabla IV.21), características propias de este tipo de génesis (Kastner y Siever, 1979).

(3) El valor del $\delta^{18}\text{O}$ SMOW es de + 27 ‰ según Epstein (1982) y DePaolo et al. (1983), lo cual se corresponde con un origen a baja temperatura (Fig V.14). Dicho valor es, además, próximo al obtenido por nosotros en el análisis isotópico del carbonato en la muestra del límite K/T. Así, en el caso de Agost el $\delta^{18}\text{O}$ SMOW es de + 28.35 ‰ y en Caravaca de + 29.12 ‰ lo que indica un equilibrio con minerales autigénicamente formados.

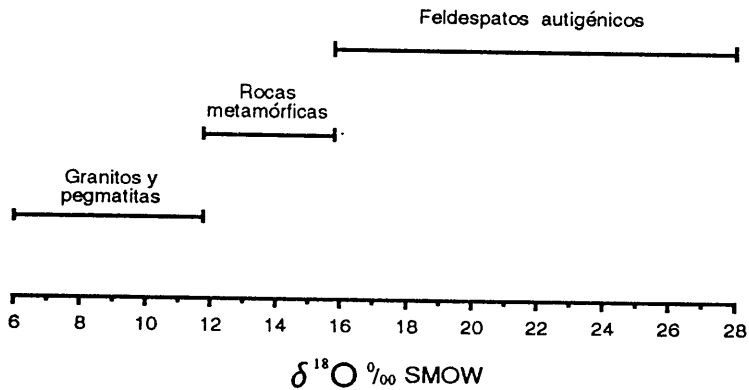


Fig. V.14. Valor del $\delta^{18}\text{O}$ para feldespatos alcalinos (tomado de Kastner y Siever, 1979).

(4) Nuestro hallazgo, por vez primera, de granos de polen reemplazados por feldespato (Lám. IV. 15., g, h), tanto en huecos de algunas esférulas como en el sedimento del límite, sugiere que el feldespato ha podido reemplazar a diversas partículas.

En consecuencia, la morfología y el tipo de textura indican que el feldespato potásico ha reemplazado a otro material formado en diferentes condiciones, probablemente debidas a un impacto. Esta es una de las importantes cuestiones que se abordarán más adelante.

La autigénesis del feldespato potásico requiere una alta relación K^+/H^+ y una alta actividad de H_4SiO_4 , mientras que está poco afectada por la temperatura. De hecho puede generarse a temperatura ambiente si las concentraciones de álcalis, sílice y aluminio en disolución son las adecuadas. La disponibilidad de este último elemento requiere un pH por encima de 9 ó por debajo de 4 dada su baja solubilidad en el rango de pH de 4 a 9. En el caso de la lámina de sedimento del tránsito K/T, la génesis del feldespato podría estar de acuerdo con los modelos isoquímicos de Kastner y Siever (1979), según los cuales los componentes necesarios para la formación del feldespato pueden estar presentes en las fases detríticas y la sílice necesaria puede proceder también de la disolución de organismos silíceos. Teniendo en cuenta la posible presencia de material máfico, como se discutirá más adelante,

procedente de la supuesta nube de material generada por un impacto, su hidrólisis produciría considerables cantidades de sílice disuelta y de otros elementos requeridos para la autigénesis del feldespato. También podría existir una contribución importante por parte de las arcillas y otros minerales detríticos, además de la posible aportación de álcalis por las aguas intersticiales. En estas condiciones podría alcanzarse el campo de estabilidad del feldespato potásico que reemplazaría casi completamente al material original.

Origen de las esférulas

Ya Montanari et al., en 1983, sugirieron que estas esférulas habían sido diagenéticamente alteradas y que correspondían a gotas de composición basáltica producidas por el impacto de un meteorito en corteza oceánica. Teniendo en cuenta que las texturas fibroso radiadas y dendríticas son típicas de procesos de cristalización rápida de feldespatos (Lofgren, 1971), que las dendríticas también lo son de la cristalización rápida de piroxenos y olivino (Bryan, 1972), y que además existe una analogía textural con los clinopiroxenos encontrados en las esférulas asociadas al "campo de microtectitas de Norteamérica" (Glass y Burns, 1987), Montanari et al. (op.cit.) propusieron que las esférulas se originaron en la nube de material producida por un supuesto impacto, y que cristalizaron con una composición que pudo variar desde la de una plagioclasa hasta otra con altos porcentajes de silicatos máficos.

DePaolo et al. (1983) piensan que el feldespato era diagenético y que se originó por un aumento en la concentración de H_4SiO_4 en el medio, como consecuencia de la alteración de material vítreo producido por un impacto.

Por otra parte, Izett (1987) rechaza el origen de las esférulas relacionado con un posible impacto basándose en diferentes hechos: 1) la presencia de partículas de feldespato potásico con morfologías irregulares, no siempre compatibles con las morfologías globulosas que cabría esperar en una génesis de impacto; 2) la ausencia de granoclasificación por tamaños; 3) el hallazgo de partículas de feldespato potásico en los niveles supra- e infrayacentes del límite, y 4) la textura no se asemeja, en su opinión, a las texturas de enfriamiento rápido de líquidos silicatados que presenta Lofgren (1971). Hansen et al. (1986) proponen que las esférulas son de origen orgánico, en concreto que son el resultado del reemplazamiento diagenético de algas.

Sin embargo, las observaciones realizadas durante la investigación de esta Tesis discrepan de las consideraciones expuestas por estos últimos autores. El hecho de que existan partículas de feldespato potásico con morfologías irregulares, no compatibles con una morfología globulosa, es fácilmente explicable si se tiene en cuenta que lo mismo que el feldespato ha reemplazado granos de polen ha podido reemplazar diversos tipos de partículas, a lo que se debe la presencia de otras morfologías. Inversamente si la génesis debida a impacto no es considerada ¿cómo se explicaría entonces la analogía morfológica de algunas esférulas (Lám. IV.13. y IV.14) con las morfologías que suelen presentar las microtectitas? (Lám. V.1.).

Si, por otra parte, se considera el depósito a partir de una nube de material pulverizado en la atmósfera, que se distribuyó de acuerdo con las corrientes y paleocirculación atmosférica, y que no todo el material pudo depositarse instantáneamente en el mismo punto, puede esperarse una pobre granoclasificación por tamaños de las esférulas teniendo la

mayoría dimensiones análogas, como se observa en la Lám. IV.5. a, b.

Un origen diagenético del feldespatos es, además, perfectamente compatible con la existencia de partículas con esta composición por encima y por debajo del límite, pero en ningún caso se han observado esférulas fuera de la lámina de sedimento del tránsito K/T.

Por último, las texturas fibroso radiadas observadas en Caravaca (Lám. IV.15, a, b) y dendríticas (Lám. IV.16. a-d) podrían asemejarse a texturas de enfriamiento rápido y excluyen, por otra parte, un origen orgánico. En las observaciones realizadas no se ha detectado ningún tipo de estructura orgánica semejante a las que Hansen et al. (1986) describieron, aunque -no por ello- deban descartarse. De hecho en nuestro estudio, como se ha mencionado, se han podido observar granos de polen reemplazados por feldespatos (Lám. IV.15. g, h).

En general, el tipo de texturas y las morfologías observadas contradicen tanto un origen orgánico como que las esférulas no sean más que un producto diagenético y son, por el contrario, fácilmente explicables si se considera una hipótesis de impacto. Además, las esférulas se encuentran asociadas a otro tipo de "marcadores de impacto" como son importantes anomalías en elementos del grupo del Pt, espinelas ricas en Ni (Bohor et al., 1986; Izett, 1987; Robin et al., 1991) y cuarzos con características de choque que, a pesar de ser muy raros, también se han encontrado en Caravaca (Bohor et al., 1987; Izett, 1987; Bohor, 1990). En el caso de las espinelas ricas en Ni, su alto contenido en Ni o el estado de oxidación del Fe, son características exclusivas de espinelas formadas en materiales extraterrestres que funden tras su entrada en la atmósfera (Robin et al., 1992). Por otra parte, aunque la polémica sobre su origen continúa, cuarzos con las características que presentan los encontrados en el límite K/T de Caravaca sólo se han observado en zonas conocidas de impactos.

Por todo ello un origen debido a un impacto resulta probable, aunque estas esférulas no son realmente microtectitas, como en algún momento se han considerado (e.g. Smit, 1984; Smit y Romein, 1985). En nuestra opinión, estas esférulas son microcristitas, en el sentido de Glass y Burns (1987) y de Smit et al. (1992).

Naturaleza y origen del material precursor

En los casos estudiados en esta Tesis, las microcristitas están alteradas diagenéticamente a feldespatos potásico, como ya se ha expuesto. La cuestión a resolver, por tanto, es conocer la naturaleza del material precursor, sobre lo que existen diversas propuestas (DePaolo et al., 1983; Montanari et al., 1983; Smit et al., 1992) como se ha señalado en las páginas precedentes. Sin embargo, hasta ahora no se había descrito ningún relicto del posible *material precursor*.

Los núcleos hallados, por vez primera, por nosotros en las esférulas de feldespatos en Caravaca (Ortega Huertas et al., 1992) (Lám. IV.17.) podrían representar parte de este material. El elevado porcentaje de C podría sugerir la presencia de materia orgánica, pero los altos contenidos en Si, Al, Mg, Ca entre otros elementos (Tablas IV.22 y IV.23), excluyen, en nuestra opinión, esta hipótesis. La composición de estos núcleos no corresponde a ningún mineral o material terrestre conocido, por lo que es difícil afirmar categóricamente su

naturaleza exacta.

Existe, sin embargo, cierta similitud con un tipo de material extraterrestre, en concreto con las venas ricas en C descritas en ureilitos por Tomeoka y Takeda (1990). Los ureilitos son un grupo de acondritos compuestos principalmente de olivino, piroxeno y carbono elemental (grafito o diamante). Su origen es también controvertido (e. g. Wasson et al., 1976; Goodrich et al., 1987; Takeda, 1989), pero el descubrimiento de estas venas ricas en C parece indicar una génesis en relación con condritos carbonáceos. Tomeoka y Takeda (1990) proponen que los ureilitos se formaron durante colisiones planetesimales o impactos sobre un planetesimal, como consecuencia de la fusión parcial y recristalización de material procedente de condritos carbonáceos. Durante este proceso el C quedaría entre los cristales formados como grafito no volátil y diamante. Estas venas contienen además Si, Al, Fe, Mg, Ca y S y se caracterizan igualmente por un número atómico medio relativamente bajo, análogo al de los núcleos detectados en esta Tesis.

Un origen similar podría, pues, ser posible en el caso de los núcleos ricos en C encontrados en las esférulas de Caravaca. Si un supuesto cuerpo extraterrestre alcanzó la Tierra al final del Cretácico, el impacto produciría una inmensa nube de material pulverizado en la atmósfera. Según el modelo propuesto por Melosh y Vickery (1991), tras un impacto el material procedente del cuerpo extraterrestre se vaporiza en primer lugar y a una velocidad superior que el material terrestre de la zona del impacto. Todo el material fundido se expande hasta alcanzar una menor presión y densidad, sufriendo una fragmentación en gotas cuyo diámetro depende de la tensión superficial, de la energía cinética, de la densidad del líquido y del esfuerzo generado. Siguiendo a esta fragmentación se produce otra generación de gotas de fundido, en la parte más energética de la nube de material producida por el impacto, al alcanzar el material el límite fase vapor-fase líquida. Estas esférulas podrían derivar, por tanto, de la parte más energética de la nube producida por el impacto, donde la composición sería más máfica pues la contribución de material extraterrestre habría sido importante. En contraposición, el material de la zona del impacto, que constituiría la parte menos energética de la nube, daría lugar a las tectitas que permanecen más próximas a la zona del supuesto cráter.

Los cálculos del tamaño de las posibles esférulas generadas en la parte más energética de la nube producida por un meteorito de unos 10 km de diámetro, propuesto como responsable del evento K/T, están de acuerdo con el tamaño de las esférulas observadas en secciones españolas y en Dinamarca (Melosh y Vickery, 1991).

Smit et al. (1992) han propuesto también este modelo basándose, además, en el hallazgo de esférulas de clinopiroxeno en Shasky Rise, una sección obtenida por el Ocean Drilling Project (hole 577) en el Pacífico. Estas esférulas no están diagenéticamente alteradas y es presumible la existencia de vidrio entre los cristales de clinopiroxeno, aunque una medida microanalítica no fue posible pues aquél no se ha preservado. Según ello, en opinión de estos autores, el clinopiroxeno podría ser el mineral precursor de la mayor parte de las microcristitas alteradas diagenéticamente en el límite K/T.

Si los núcleos ricos en C de las esférulas de feldespatos potásicos de Caravaca representan material extraterrestre, éstos son compatibles, por tanto, con la hipótesis de impacto planteada. Hay que tener también en cuenta que, exceptuando el C, la composición

de los núcleos se aproximan a una composición de tipo máfico (Tablas IV.22 y IV.23), lo que está de acuerdo con el modelo genético anteriormente comentado. Los núcleos pueden constituir, por tanto, un residuo del material precursor de las esférulas. Sin embargo, los procesos diagenéticos han alterado considerablemente la lámina de sedimento del tránsito K/T, por lo que también cabe esperar que se haya producido una modificación composicional de estos núcleos. De hecho, los contenidos en Pb o Zn (Tabla IV. 22) pueden ser el resultado, en parte, de una alteración diagenética, e incluso el propio material encontrado en estos núcleos ha podido ser concentrado durante el reemplazamiento diagenético del supuesto clinopiroxeno.

Por otra parte -aunque hasta el momento disponemos de análisis mediante el sistema de Ablador Láser obtenidos en un sólo núcleo y las concentraciones de algunos elementos están próximas al límite de detección, por lo que no podrían tomarse como absolutas- es, sin embargo, significativo el hecho de haber detectado un escaso contenido en Tierras Raras y una alta concentración en elementos del grupo del Pt (Tabla IV. 24). El elevado contenido en Ir (0.59 ppm) y en otros elementos de este grupo sería sólo explicable si se considera un origen extraterrestre. Estos elementos no muestran una abundancia condritica, pero la presencia de S explicaría la formación de fases sulfuradas que concentrarían especialmente Pd, el elemento del grupo del Pt más abundante (17.2 ppm) en estos núcleos.

Es significativo el hecho de que en otras secciones del límite K/T se hayan encontrado restos carbonosos procedentes de material extraterrestre que derivan directamente de un supuesto condrito carbonáceo. En concreto en la sección de Deer Red Valley en Alberta (Canadá), donde Carlisle y Braman (1991) detectaron la presencia de microdiamantes. La existencia de pequeños diamantes en condritos (Huss, 1990) sugirió a estos autores la búsqueda en el límite K/T. Posteriores análisis isotópicos (Carlisle, 1992) han demostrado un origen extraterrestre, avalado por el hallazgo de espinelas y carburo de silicio en el sedimento del tránsito en esta sección.

La presencia de restos carbonosos derivados del posible cuerpo extraterrestre en las esférulas del límite K/T en Caravaca parece, por tanto, una hipótesis viable. Un estudio más detallado y una búsqueda más exhaustiva podría, en un futuro, asegurar también su presencia en otras secciones. Hasta el momento no se han observado más que en Caravaca, pero composicional y texturalmente las esférulas de feldespato encontradas en Agost son análogas (Tabla IV.21., Lám. IV.14) no descartándose, pues, su existencia. Sin embargo, la presencia de restos de núcleos no tiene por qué ser necesariamente un hecho generalizado en todas las microcristitas del límite K/T, dado que su preservación puede que no siempre haya sido posible.

Esférulas de óxidos de Fe

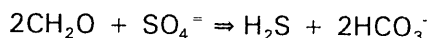
Con este término se incluyen todas aquellas esférulas encontradas en la lámina de sedimento del tránsito K/T que están compuestas por una mezcla de óxidos e hidróxidos de Fe. Estas son especialmente abundantes en Agost; más escasamente se han observado en Caravaca y en algunas secciones (Monte Urko, Biarritz) de la cuenca Vasco-Cantábrica (Capítulo IV, Apartado IV.1.2).

Las características texturales permiten diferenciar dos tipos de esférulas: Agregados de esférulas con texturas framboidales, y Esférulas con morfologías similares a microtectitas.

Agregados de esférulas con texturas framboidales

Corresponden realmente a framboides de pirita. A pesar de que los cristales de pirita estén pseudomorfizados por oxi-hidróxidos de Fe, la evidencia textural es clara. Además los relictos de S en estas esférulas (Tabla IV.20) confirman la existencia de pirita (Lám. IV.10., IV.11.). Teniendo en cuenta las condiciones creadas tras la extinción de la mayor parte de la fauna marina al final del Cretácico, la acumulación de gran cantidad de materia orgánica podría haber dado lugar a la formación de pirita. Aunque la formación de framboides es aún una cuestión en discusión sobre la que existen diversas teorías -origen inorgánico (e. g. Love y Amstutz, 1966; Love, 1971), reemplazamiento de esferoides orgánicos, burbujas de gas (Rickard, 1970) o incluso piritización de microflora (Javor y Montjoy, 1976)- sin embargo la participación directa de la materia orgánica, no sólo en la formación de los framboides sino también en su conservación, parece estar actualmente constatada (e. g. Georgakopoulos et al., 1991).

En medios marinos "normales", como los considerados para el depósito del Maastrichtiense terminal-Terciario basal, la descomposición de la materia orgánica conlleva en un primer momento el consumo del O₂ disponible. Una vez que el sedimento queda enterrado algunos centímetros su descomposición tiene lugar en condiciones anóxicas, de modo que aquélla continua gracias a la reducción de los sulfatos por parte de bacterias (e. g. Berner, 1985). Estos microorganismos obtienen energía de la oxidación de la materia orgánica, a la vez que reducen los sulfatos presentes en las aguas intersticiales a H₂S:



El H₂S generado migra hasta zonas oxigenadas donde es oxidado o reacciona dando lugar a la génesis de pirita y probablemente otros sulfuros. Los sulfuros de Fe primeramente formados son sulfuros amorfos constituidos posiblemente por una mezcla de mackinawita (Fe_{0.995-1.023}S) (Ward, 1970) y greigita de grano muy fino (e. g. Berner, 1974) que durante la diagénesis se transforman a pirita, la cual es termodinámicamente más estable que los sulfuros primeramente formados. La génesis de la pirita depende, pues, de la disponibilidad de materia orgánica y de sulfatos pero, dado que en medios marinos la presencia de sulfatos está garantizada, el control fundamental es la existencia de materia orgánica (e. g. Boudreau y Westrich, 1985). Las condiciones generadas por la extinción finicretácica aseguraron la disponibilidad de materia orgánica, a lo que habría que añadir un exceso de Fe en la cuenca, procedente tanto del posible material pulverizado generado por un supuesto impacto como de un incremento en la alteración y meteorización continental.

La formación de pirita podría haber alcanzado un desarrollo considerable durante la diagénesis temprana del sedimento formándose no solamente framboides sino también cristales octaédricos (Lám IV.9.) que tapizan la superficie de algunas microcristitas (Lám. IV.9. a,b) y que suelen ser propios de medios ricos en materia orgánica (O'Brien y Slatt, 1990). La pirita debió reemplazar a algunas microcristitas de las que muchos framboides han podido heredar su morfología.

La pirita no se ha conservado como tal, ya que el sedimento se encuentra considerablemente alterado de modo que tanto los framboides como los cristales octaédricos y, en general, buena parte de las microcristitas se encuentran actualmente reemplazadas por oxi-hidróxidos de Fe. Su composición se aproxima a la de una goethita, aunque no cabe esperar una goethita pura sino que existe, en muchos casos, una mezcla de óxidos e hidróxidos de Fe.

Esférulas con morfologías similares a microtectitas

El otro tipo de esférulas (Lám. IV.6., IV.7.) se corresponde con morfologías análogas a microtectitas. Estas se encuentran diagenéticamente reemplazadas por oxi-hidróxidos de Fe y no presentan texturas framboidales, lo cual no excluye que algunos de los framboides (Lám. IV.10., IV.11.) hayan reemplazado a microcristitas. En general no suelen observarse texturas pero cuando éstas aparecen son de tipo fibroso radiadas (Lám. IV.8.a,b,c,f) y dendríticas (Lám. IV.8. d, e), lo que unido a su morfología indican que serían microcristitas.

Estas microcristitas presentan analogía morfológica con microtectitas, tanto con microtectitas encontradas en la Tierra como con esférulas lunares (Lám. V.1). Se han propuesto diversos modelos matemáticos que predicen la morfología de las esférulas generadas en un impacto. Fulchignoni et al. (1971), por ejemplo, aplican un modelo a las morfologías de las esférulas de vidrio recogidas en la Luna por el Apolo 12, según el cual son dos las fuerzas que actúan sobre el material fundido: la tensión superficial y la fuerza centrífuga. Considerando la tensión superficial como $V = T \int_{\sigma} d\sigma$ (donde T es un coeficiente de tensión superficial y σ la superficie de la partícula), y la fuerza centrífuga como:

$$V_c = \frac{1}{2} \rho \omega^2 \int \tau^2 d\tau$$

(donde ρ es la densidad, ω la velocidad angular y τ el volumen), el modelo predice morfologías que corresponden a diferentes velocidades angulares (Fig. V.15). Estos modelos podrían ser también aplicables a la amplia gama de morfologías observadas en Agost (Lám. IV.6., IV.7.).

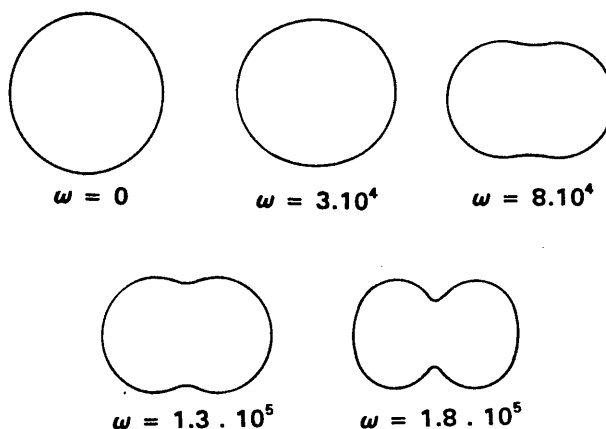


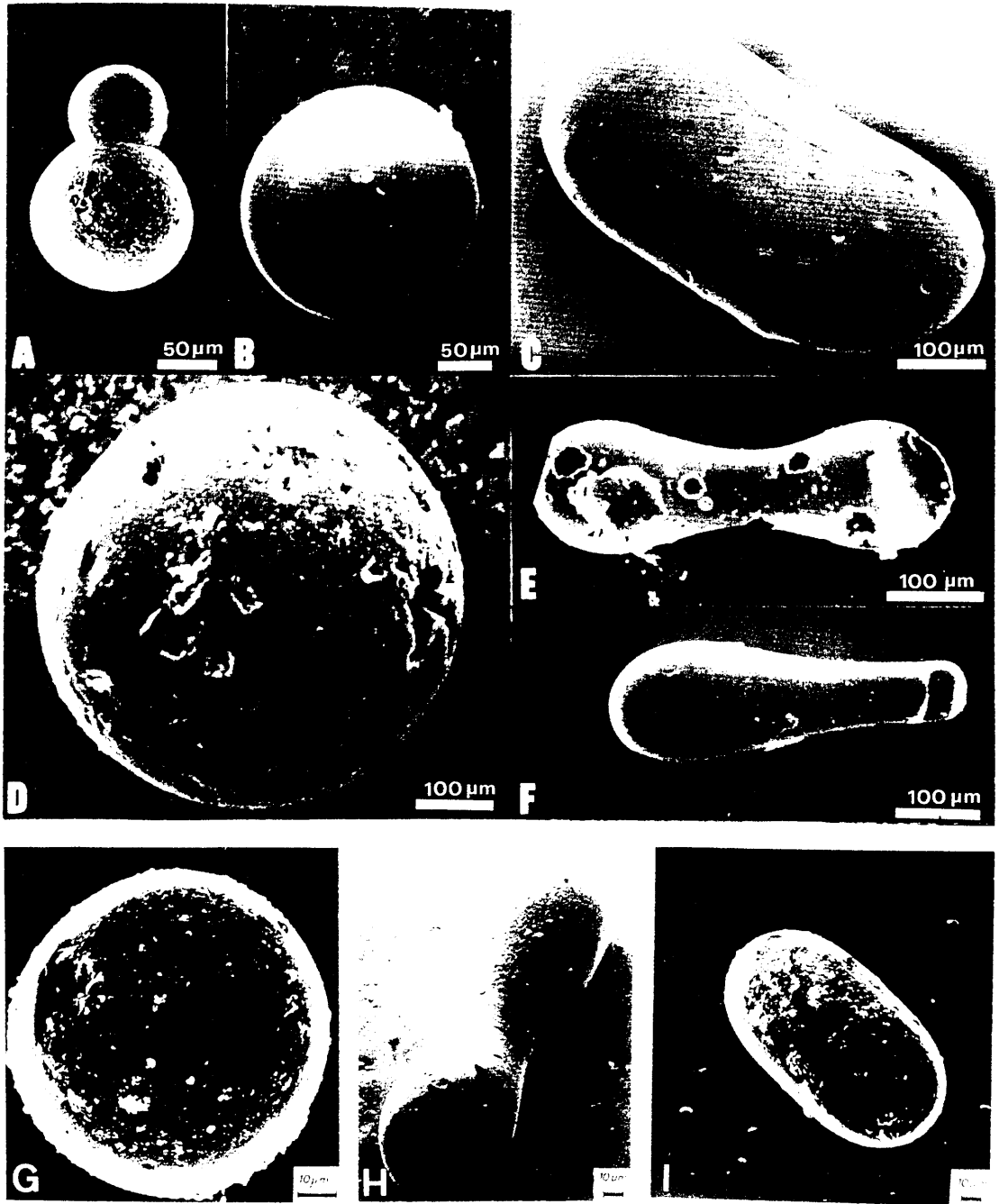
Fig. V.15. Modelos morfológicos de esférulas simulados con ordenador. Los valores de ω están expresados en revoluciones/segundo. (Tomado de Fulchignoni et al., 1971)

Otro hecho interesante es la *textura* que presentan estas esférulas. Según Smit et al. (1992) la mayoría de las esférulas de goethita, como en Woodside Creek (Brooks et al., 1985) o las de Agost, no muestran texturas cristalinas. En esta Tesis, sin embargo, se pone de manifiesto por primera vez que sí existen texturas cristalinas en las microcristitas alteradas diagenéticamente a goethita en la sección de Agost (Lám. IV.8.). Estas texturas son, además, análogas a las encontradas en las esférulas de feldespato potásico (Lám. IV.15. a, b) y también a las que Smit et al. (1992) han observado en las esférulas de clinipiroxeno en Shasky Rise en el Pacífico (Smit et al., 1992).

Estas analogías evidencian, en nuestra opinión, un origen común para estos tipos de esférulas. La existencia de texturas framboidales ha llevado a algunos autores (e. g. Brooks et al., 1985 en Woodside Creek, Nueva Zelanda) a considerar que las esférulas de goethita no estaban relacionadas con el material fundido producido por el impacto, y que simplemente representan la alteración de "clumps" de pirita. Sin embargo, aunque parte de las esférulas observadas puedan ser simplemente el resultado de la alteración de tales framboides, las texturas y morfología mencionadas anteriormente indican una génesis de impacto.

En las secciones italianas del límite K/T (Gubbio, Petriccio, Furlo) se han encontrado también esférulas con esta composición. En todos los casos la goethita representa una alteración extrema y no se han encontrado restos del material precursor salvo espinelas (Smit y Kyte, 1984; Kyte y Smit, 1986). En estas secciones, Montanari (1991) propone que la morfología puede ser el resultado de un diferente material precursor. Así las morfologías "en calabaza" (dumbbell shape) (Lám. IV.6. g,h; IV.7. b, j) son frecuentes en las esférulas de feldespato potásico, que presentan, además, texturas fibroso radiadas por lo que este autor sugiere que la plagioclasa fue el material precursor y que cristalizaron a partir de gotas de fundido más ricas en sílice. La ausencia de estas morfologías en esférulas de goethita (o de glauconita) sugiere, en su opinión, un material precursor diferente. Sin embargo, en nuestro estudio se muestra cómo las esférulas de goethita en Agost presentan todo tipo de morfologías y también texturas fibroso radiadas y dendríticas, por lo que el mismo origen y el mismo material precursor resulta probable para todas las microcristitas.

La distinta composición de las microcristitas en las diferentes secciones estudiadas parece responder, por tanto, sólo a diferencias en la evolución diagenética del sedimento. Así, por ejemplo, en las secciones italianas Montanari (1991) encuentra esférulas de glauconita y de pirita donde ya el mismo color del sedimento indica un ambiente más reductor. La goethita, que puede ser un producto de alteración de la glauconita (Odin y Fullager, 1988), puede representar sólo un grado diferente de alteración. La preservación, por tanto, de los distintos tipos composicionales es función del grado de alteración sufrida por el sedimento. Así, en Caravaca se han observado algunas esférulas de óxidos de Fe solamente como agregados de pequeñas esférulas con textura framboidal (Lám. IV.11. b-e). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que en Caravaca el grado de alteración es mayor. Así, mientras que en Agost el límite K/T, aunque con tonalidades rojizas, se puede observar con un color verde intenso si se toma una muestra lo suficientemente fresca, en Caravaca el color es siempre marrón rojizo intenso lo que ya indica un grado de alteración más avanzado. Además la escasez de esférulas de óxidos de Fe sugiere que éstas hayan podido ser totalmente alteradas, mientras que las de feldespato han podido ser preservadas por estar constituidas por un material menos susceptible a la alteración.



Lám. V.1. Microfotografías de SEM. A-F): Microtectitas en el Eoceno superior del Caribe (tomadas de Glass et al., 1973). **G-I):** Esférulas de vidrio procedentes de la Luna (tomadas de Fulchignoni et al., 1971).

En las secciones de Biarritz, Sopelana y Monte Urko, las esférulas están muy alteradas (Lám. IV.12. a,b,e,f) y son además escasas, aunque este último hecho puede deberse en parte a una peor conservación de la lámina de sedimento que marca el tránsito K/T. Cuando han podido observarse, aparecen alteradas a una mezcla de material arcilloso de tipo nontronítico y de óxidos de Fe, sin que su composición exacta pueda ser precisada. A pesar de ello, y en concordancia con la hipótesis defendida, es presumible un origen similar para la mayor parte de esférulas.

Esférulas de pirita

En Zumaya pueden observarse esférulas con esta composición. La cementación que sufre la lámina de sedimento del límite K/T no permite su fácil separación, por lo que no se ha podido llevar a cabo un estudio morfológico. En general, se han observado tan sólo morfologías esféricas (Lám. IV.12.d) y su composición es siempre una pirita muy rica en As. No se han observado, en cambio, texturas de tipo framboidal. Las microcristitas parecen haber sido alteradas a pirita, y ésta no se ha transformado posteriormente a óxidos de Fe pues las condiciones reductoras se han debido mantener a lo largo de la historia diagenética del sedimento.

Como *conclusiones generales* puede establecerse que:

1. Las morfologías globulosas que presentan estas microcristitas son análogas a las de las microtectitas. Sus texturas se asemejan a texturas de enfriamiento rápido lo que sugiere una génesis en relación con un impacto.
2. El material pulverizado generado por el impacto fue alterado diagenéticamente. La composición de las microcristitas observadas en el sedimento del límite es diferente (feldespato potásico, óxidos de hierro, pirita, nontronita) dependiendo de la historia y grado de alteración diagenéticas.
3. Las analogías morfológicas y texturales entre las microcristitas alteradas a feldespato potásico y a óxidos de hierro sugieren un origen común y un mismo material precursor.
4. Estas microcristitas podrían derivar de la parte más energética de la nube de material pulverizado generada por un impacto, donde condensarían esférulas de composición más máfica de acuerdo con el modelo de Melosh y Vickery (1991). La génesis en estas condiciones explicaría la segregación de material carbonoso. En este sentido los núcleos ricos en C podrían representar un residuo del material precursor.
5. La composición y estructura de tales núcleos se han podido alterar parcialmente durante los procesos diagenéticos, pero recuerdan esencialmente la composición del material precursor de las microcristitas.

V.3. GEOQUIMICA

Una de las características más significativas del tránsito Cretácico-Terciario es su marcado enriquecimiento en diversos elementos químicos (Tablas IV.32 a IV.46), así como un cambio neto en la composición isotópica del C, O y Sr (Tablas IV.53 y IV.55).

De todas las anomalías, el alto contenido en Ir ha suscitado un interés especial debido a la polémica sobre su origen, ya que los elementos del grupo del Pt y el Au se encuentran en concentraciones muy bajas en la corteza terrestre y son, por el contrario, muy abundantes en materiales extraterrestres. Dicho enriquecimiento ha sido, por tanto, una de las pruebas clásicamente utilizadas a favor de la existencia de un evento extraterrestre al final del Cretácico. La discusión sobre la génesis de esta anomalía merece, pues, especial atención y se hará separadamente de la de otros elementos traza en el Apartado V.3.3.

V.3.1. Elementos mayoritarios y traza

Con objeto de facilitar su comprensión este Apartado se ha estructurado de la forma siguiente:

- Naturaleza de la anomalía geoquímica
- Magnitud de la anomalía geoquímica
- Origen de la anomalía geoquímica
- Relación entre los diversos elementos químicos

Naturaleza de la anomalía geoquímica

Además de las anomalías en Ir y en otros metales nobles, como ya se ha mencionado, son otros muchos elementos los que presentan un cambio neto en su concentración en la lámina de sedimento que marca el límite K/T.

El hecho de que la mayor parte de estos elementos no se encuentren en la fase carbonatada origina lógicamente un incremento aparente en aquellos niveles en los que la proporción de carbonatos es muy baja, como ocurre justamente en la lámina de sedimento del tránsito K/T. Por ello han de considerarse sus concentraciones recalculadas de acuerdo con el porcentaje de carbonatos de cada una de las muestras, lo que permite la comparación con otras secuencias mundiales. Esta consideración implica que todos los elementos, excepto aquéllos que pueden concentrarse de forma considerable en la calcita, se encuentran en la fracción no carbonatada. El recálculo no es aplicable, por tanto, al Sr o Mg que pueden encontrarse en elevadas proporciones en la fase carbonatada (véanse las Tablas IV.47 a IV.51 y el Apartado V.3.2. sobre Geoquímica de elementos traza en carbonatos). El Mn también puede concentrarse en la calcita, aunque si se tiene en cuenta que los altos contenidos de Mn en carbonatos se deben a que precipita como óxido junto con la calcita (Michard, 1969), las concentraciones recalculadas de este elemento pueden también resultar significativas. Otros elementos -como Fe, Ni, Cr, Co o Zn- se encuentran en la fase carbonatada en bajas concentraciones en relación al contenido total de la muestra, por lo que recalcular sus porcentajes no supone un error significativo. Ello ha podido, además, ser contrastado pues

en esta Tesis se conoce también la concentración de elementos traza en la fracción carbonatada (Tablas IV.47 a IV.51).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, es claramente manifiesto que el límite K/T está caracterizado por un enriquecimiento o por una disminución en el contenido de diversos elementos (Fig. V.16 a V.22). Aunque estas figuras son suficientemente claras, los hechos más significativos son los siguientes.

En las secciones de **Agost** y **Caravaca** son el V, Cr, Ni, Cu, As, Sb, Pb, U, Fe y Ti los que muestran un marcado incremento en su concentración. En sentido contrario se ha detectado un descenso del contenido en Tierras Raras y en Mn.

En las secciones de la **Cuenca Vasco-Cantábrica** el comportamiento de estos elementos es ligeramente diferente y las concentraciones no son, en general, tan elevadas.

- En Monte Urko son el Ti, V, Cr, Co y Cu los que presentan mayor enriquecimiento en la muestra del límite K/T.

- En Sopelana, como se discutirá más adelante, las anomalías no siempre se registran en la lámina de sedimento que marca el tránsito, siendo únicamente el Fe, Sb, As y Ni los que muestran aquí mayor concentración.

- La sección de Zumaya es similar, en cuanto a concentraciones, a las de Agost y Caravaca, aunque los incrementos en Ni y As son considerablemente mayores debido a la presencia de pirita rica en As en el nivel del K/T. La muestra del límite K/T no está enriquecida ni en V ni en Zn.

- En Hendaya Cr y Ni son los elementos que muestran un mayor contenido, y en Biarritz son el Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As y Sb los que alcanzan su máxima concentración en el límite K/T.

Magnitud de la anomalía geoquímica

Una forma de conocer la magnitud de la anomalía geoquímica es comparar los resultados obtenidos en el nivel K/T con otras muestras. Por ello, en las Fig. V.23 a V.29 se representa la normalización, para distintos elementos químicos, de la muestra del límite K/T en relación a otras utilizadas como referencia. Estas últimas han sido las siguientes: a) una muestra terciaria situada en el intervalo de 15 a 30 cm suprayacentes al límite; b) para el Cretácico un nivel entre 13 y 38 cm bajo el límite. Dada la homogeneidad que, en general, presentan las muestras cretácicas, la muestra elegida se puede tomar como referencia de los contenidos medios de estos elementos. Para completar este cuadro comparativo se ha realizado también: c) la normalización a "shales" (Turekian y Wedepohl, 1961) , y d) la del nivel K/T respecto a la muestra situada inmediatamente por encima.

En las **Cordilleras Béticas** se produjeron los mayores enriquecimientos geoquímicos en el nivel K/T, siendo análogo el comportamiento de las secciones de Agost y de Caravaca.

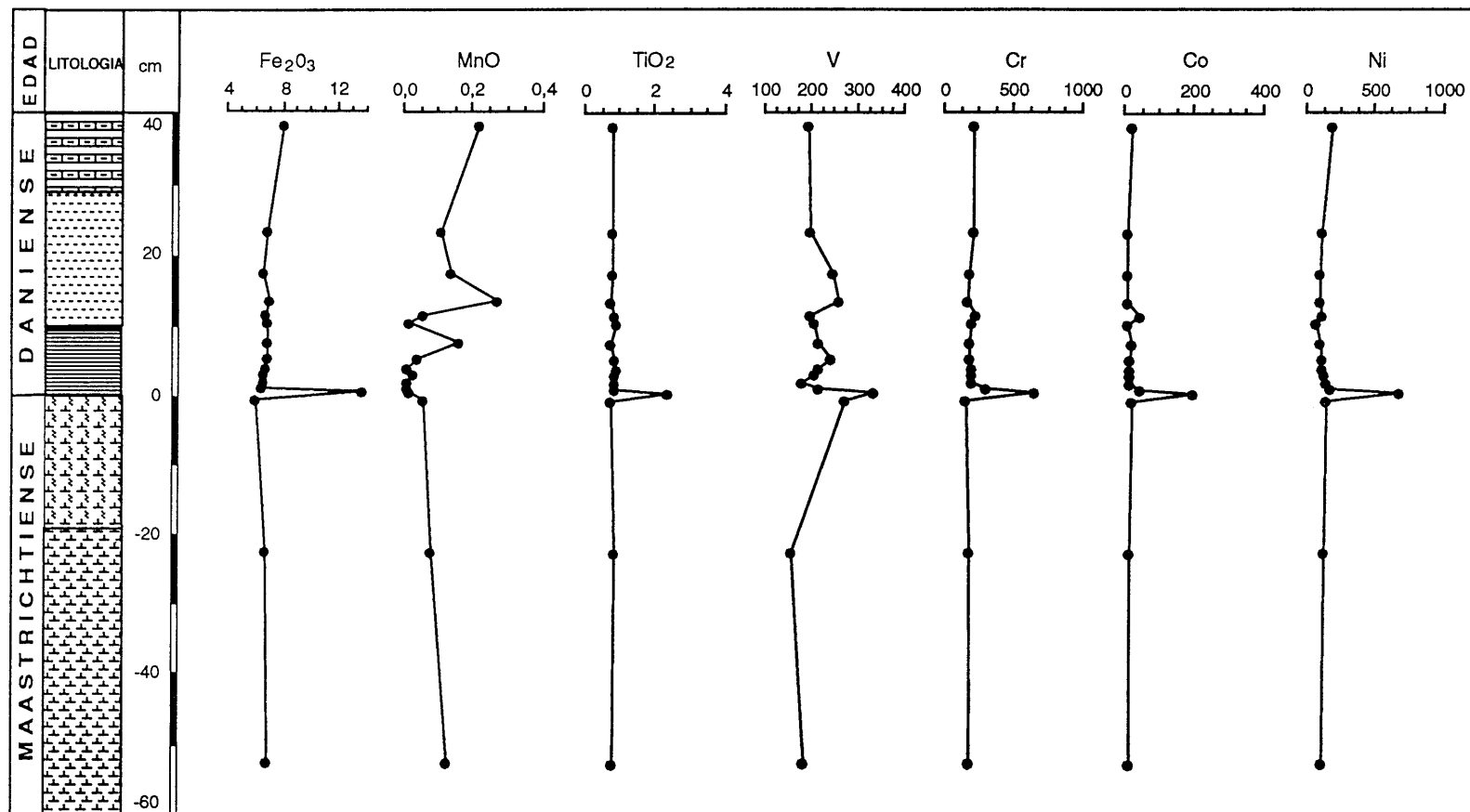


Fig. V.16. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Agost. Fe₂O₃, MnO y TiO₂ expresados en %; los restantes elementos en ppm.

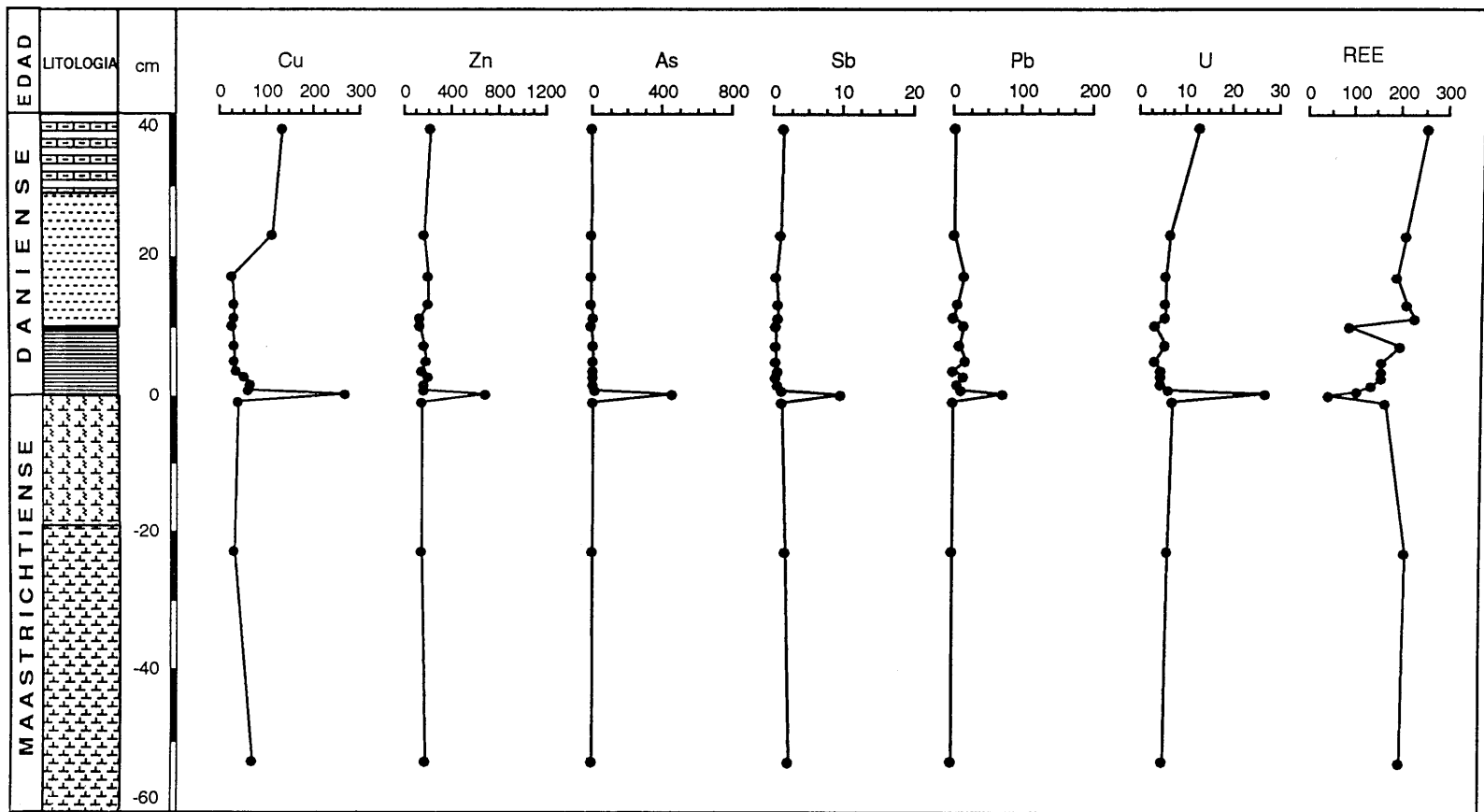


Fig. V.16. (Continuación).

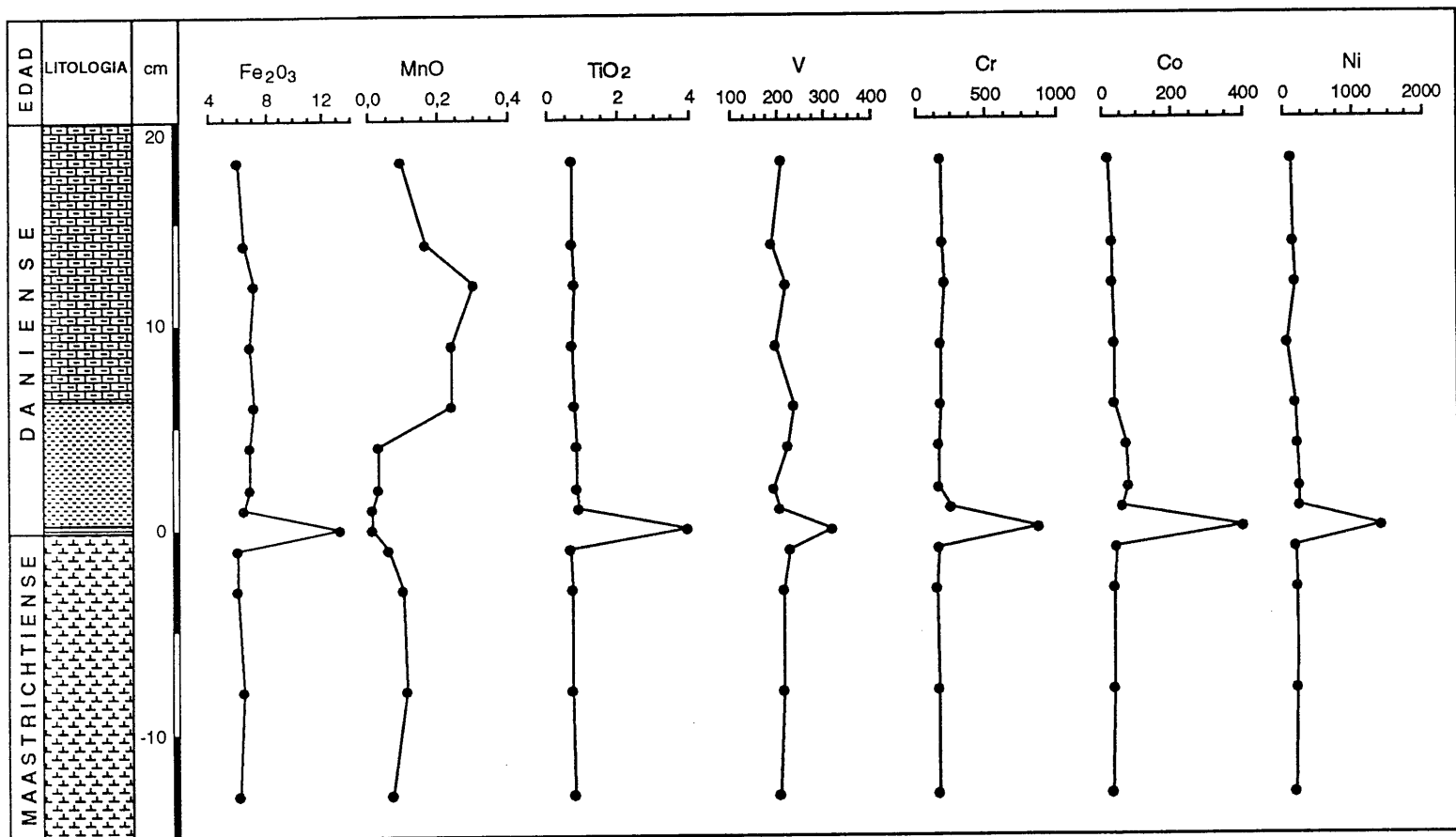


Fig. V.17. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Caravaca. Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 expresados en %; los restantes elementos en ppm.

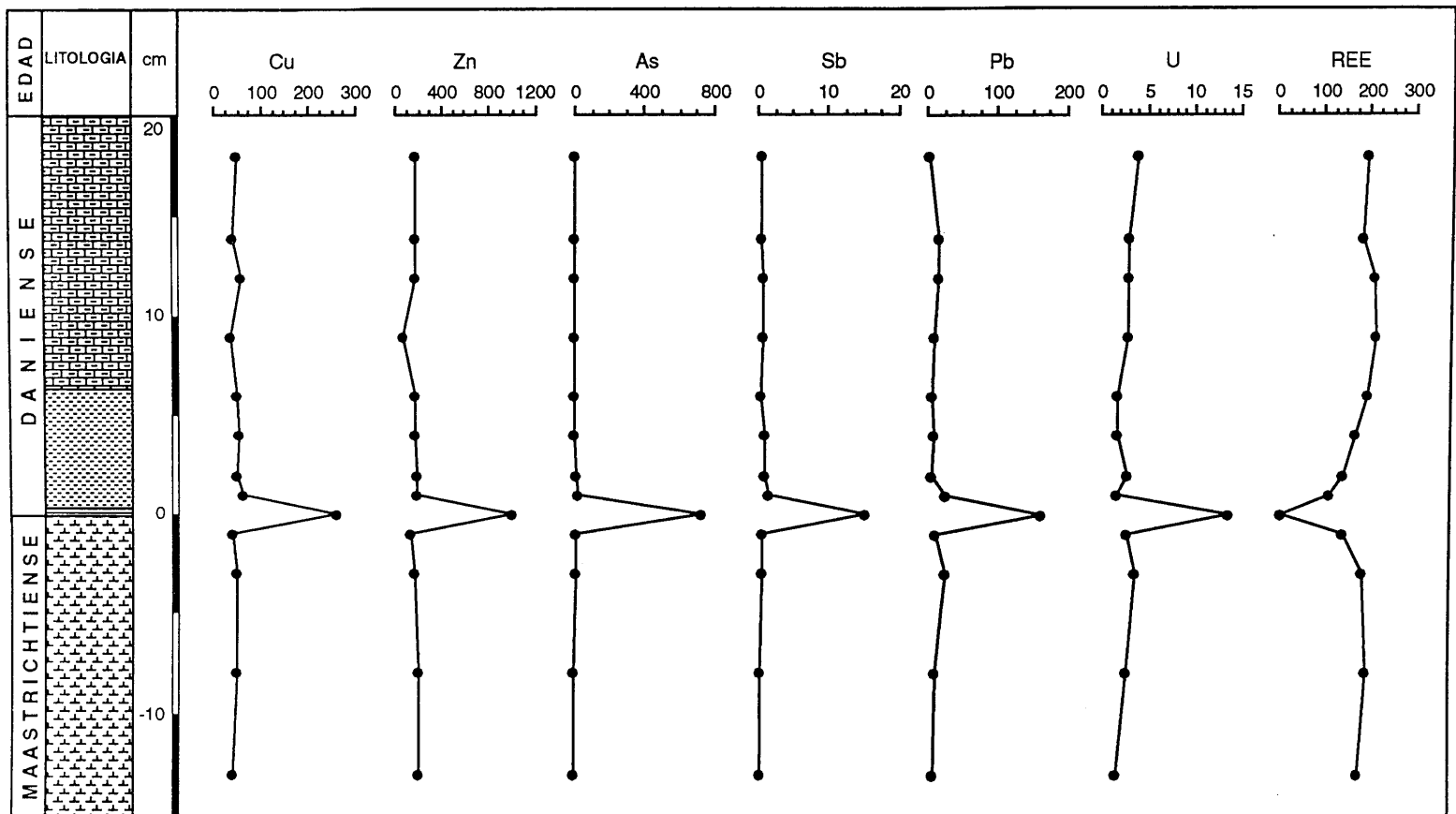


Fig. V.17. (Continuación).

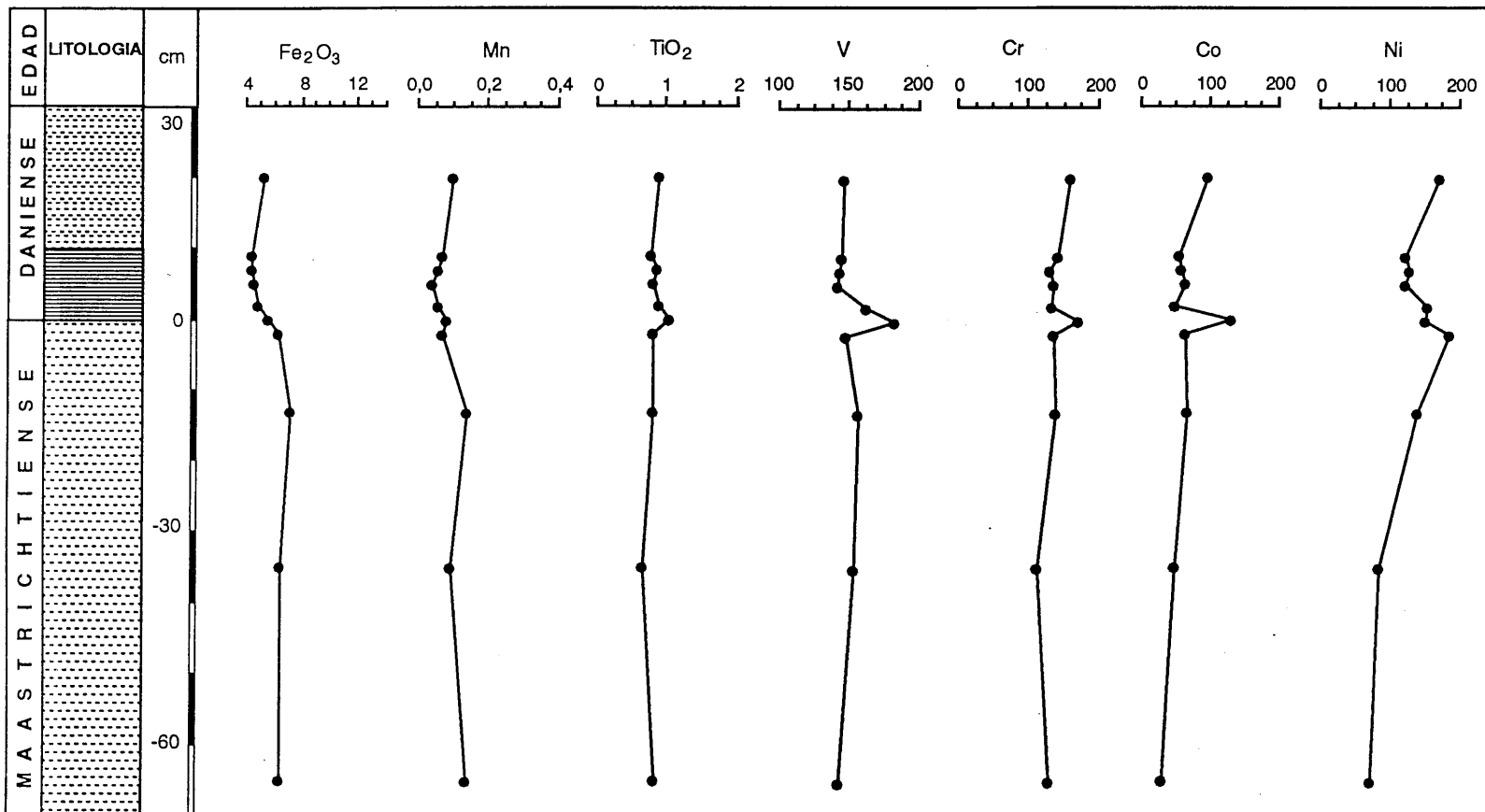


Fig. V.18. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Monte Urko. Fe₂O₃, MnO y TiO₂ expresados en %; los restantes elementos en ppm.

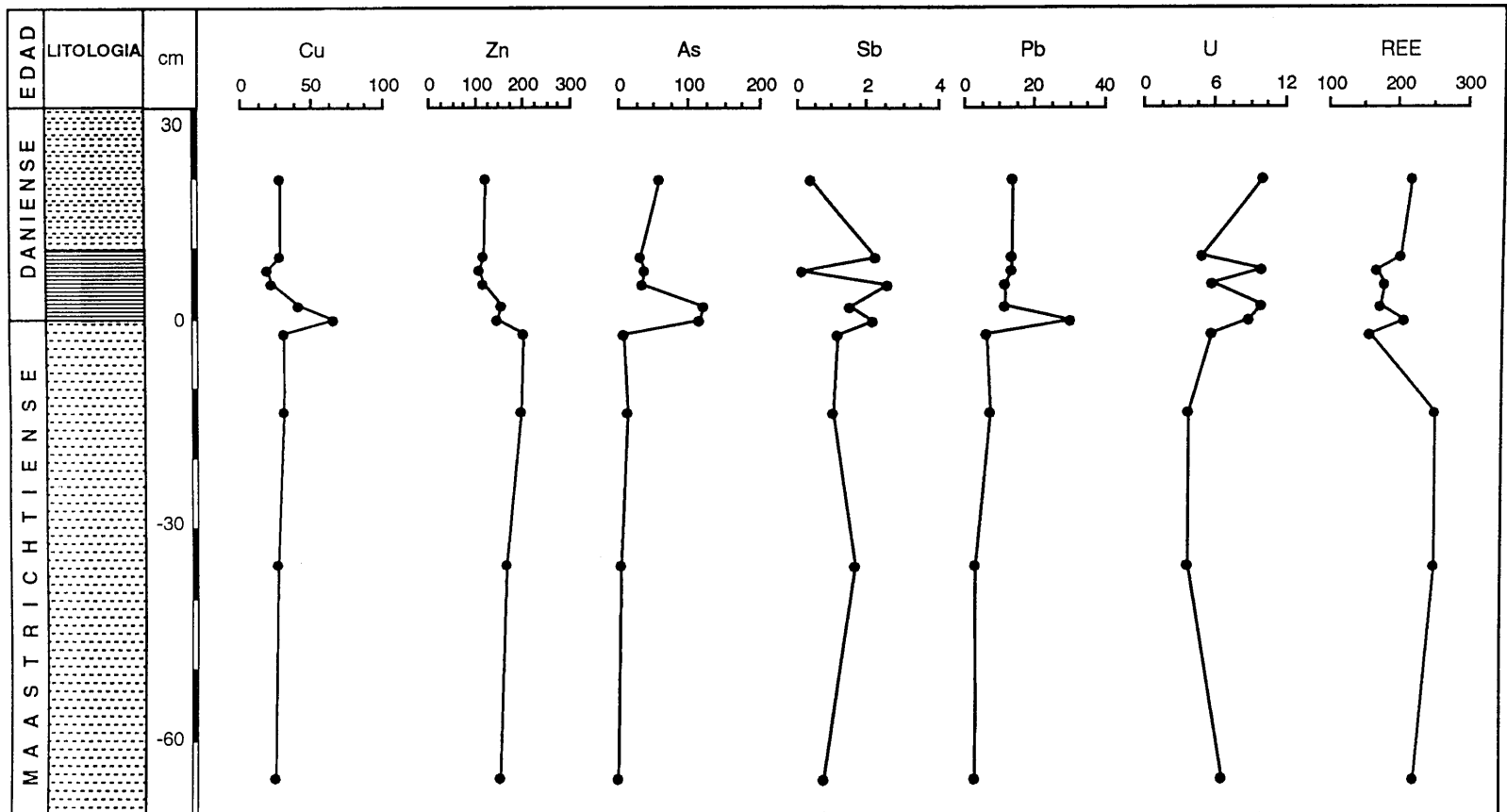


Fig. V.18. (Continuación).

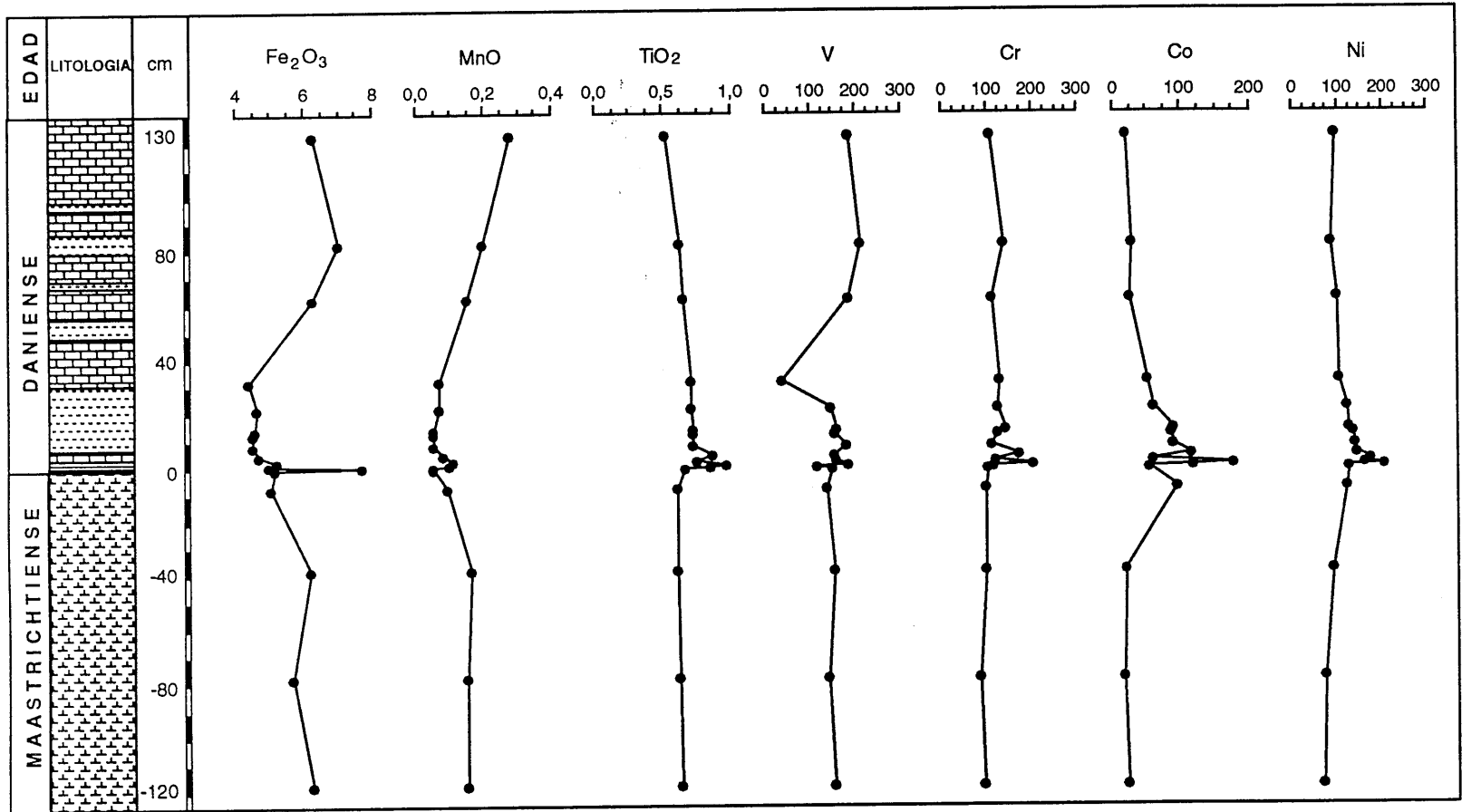


Fig. V.19. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Sopelana. Fe₂O₃, MnO y TiO₂ expresados en %; los restantes elementos en ppm.

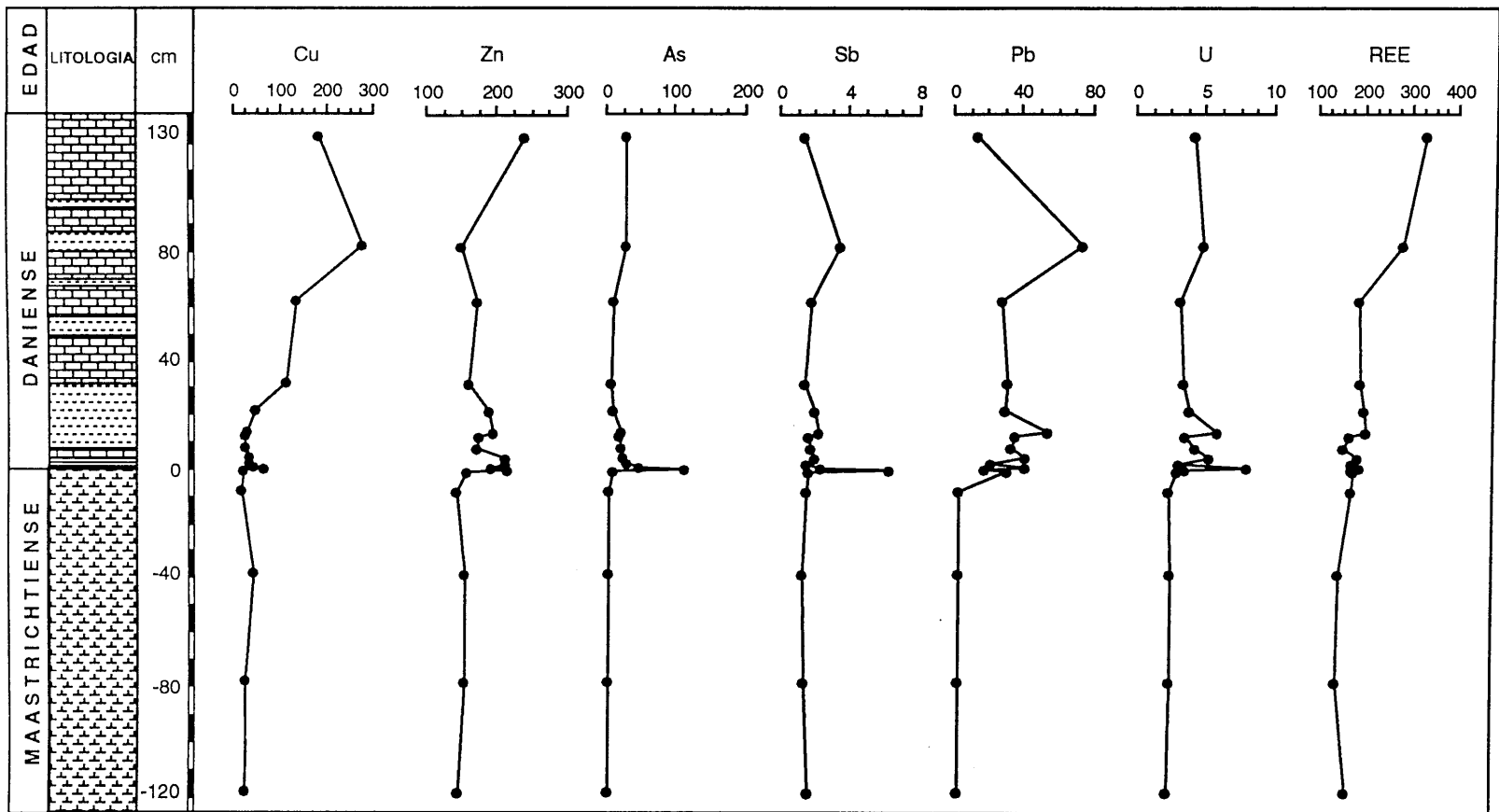


Fig. V.19. (Continuación).

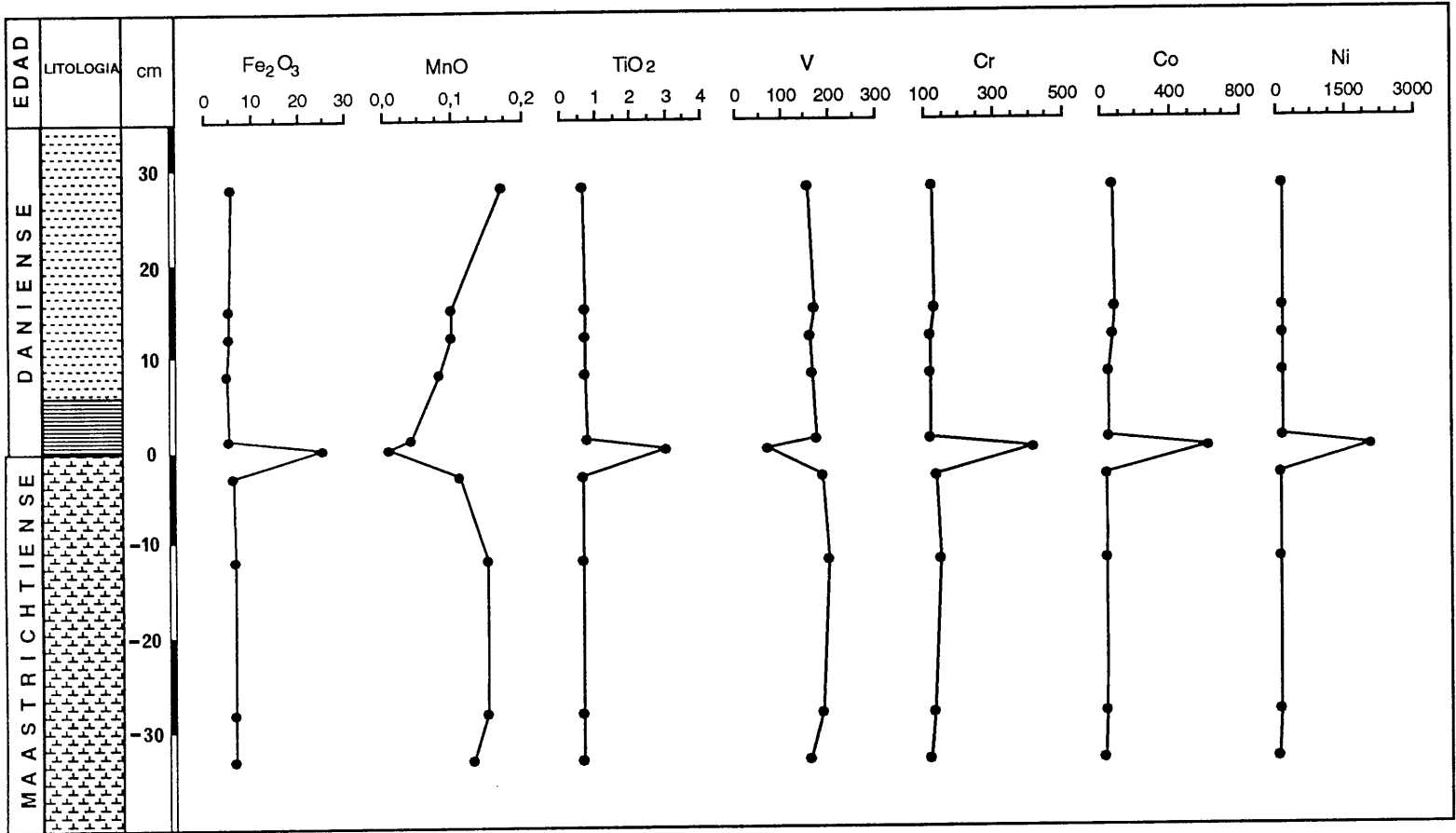


Fig. V.20. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Zumaya. Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 expresados en %; los restantes elementos en ppm.

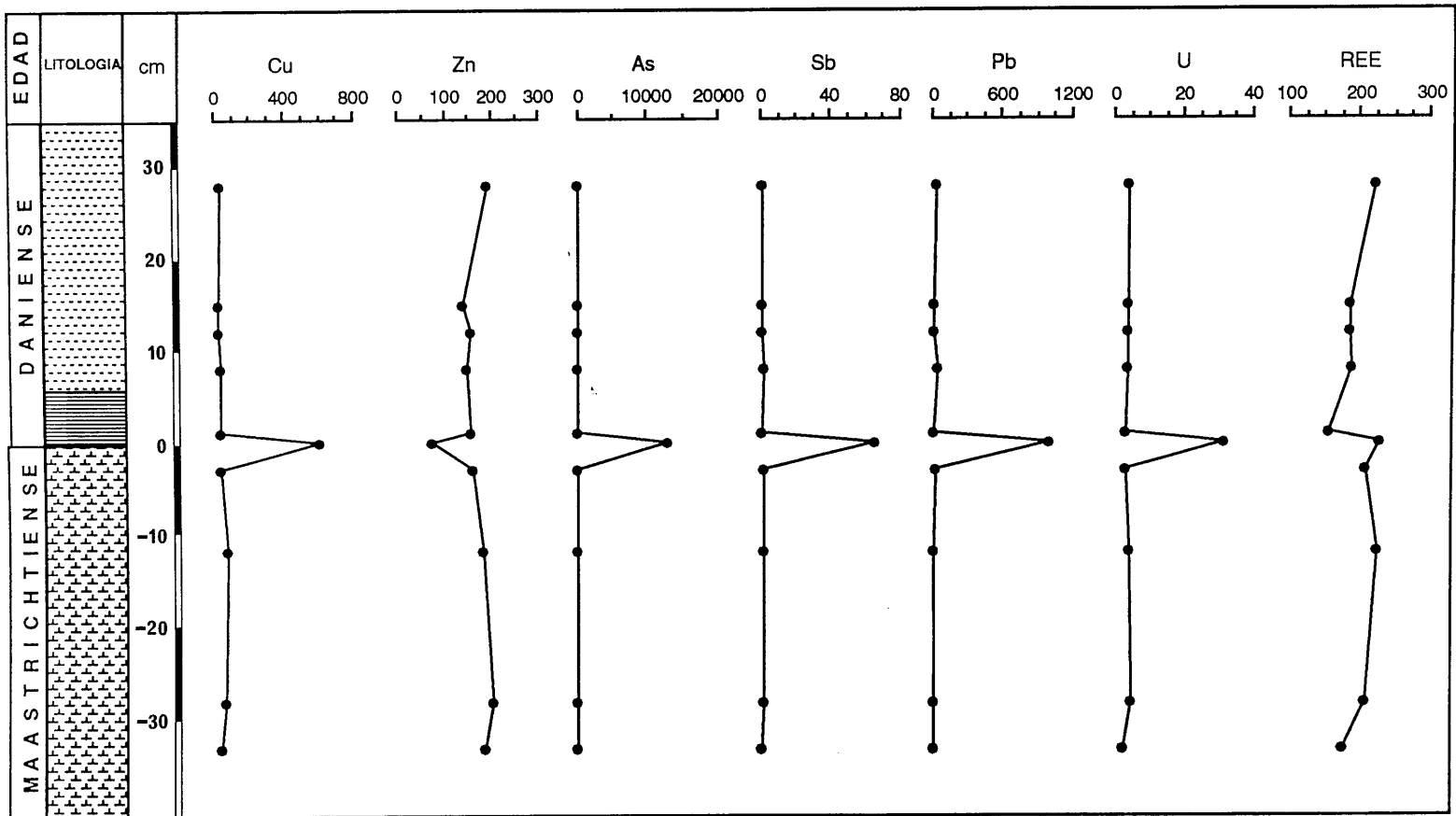


Fig. V.20. (Continuación).

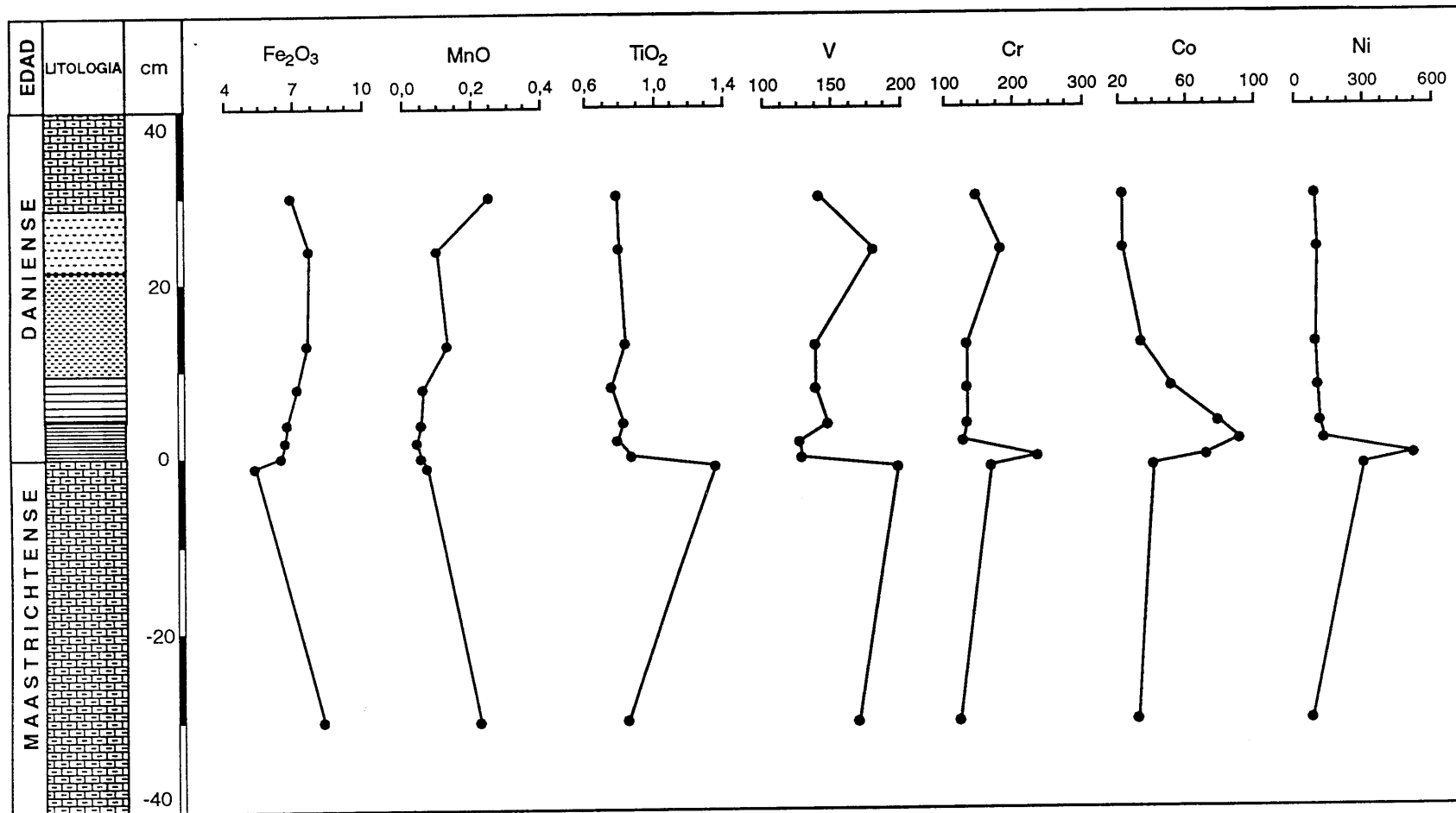


Fig. V.21. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Hendaya. Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 expresados en %; los restantes elementos en ppm.

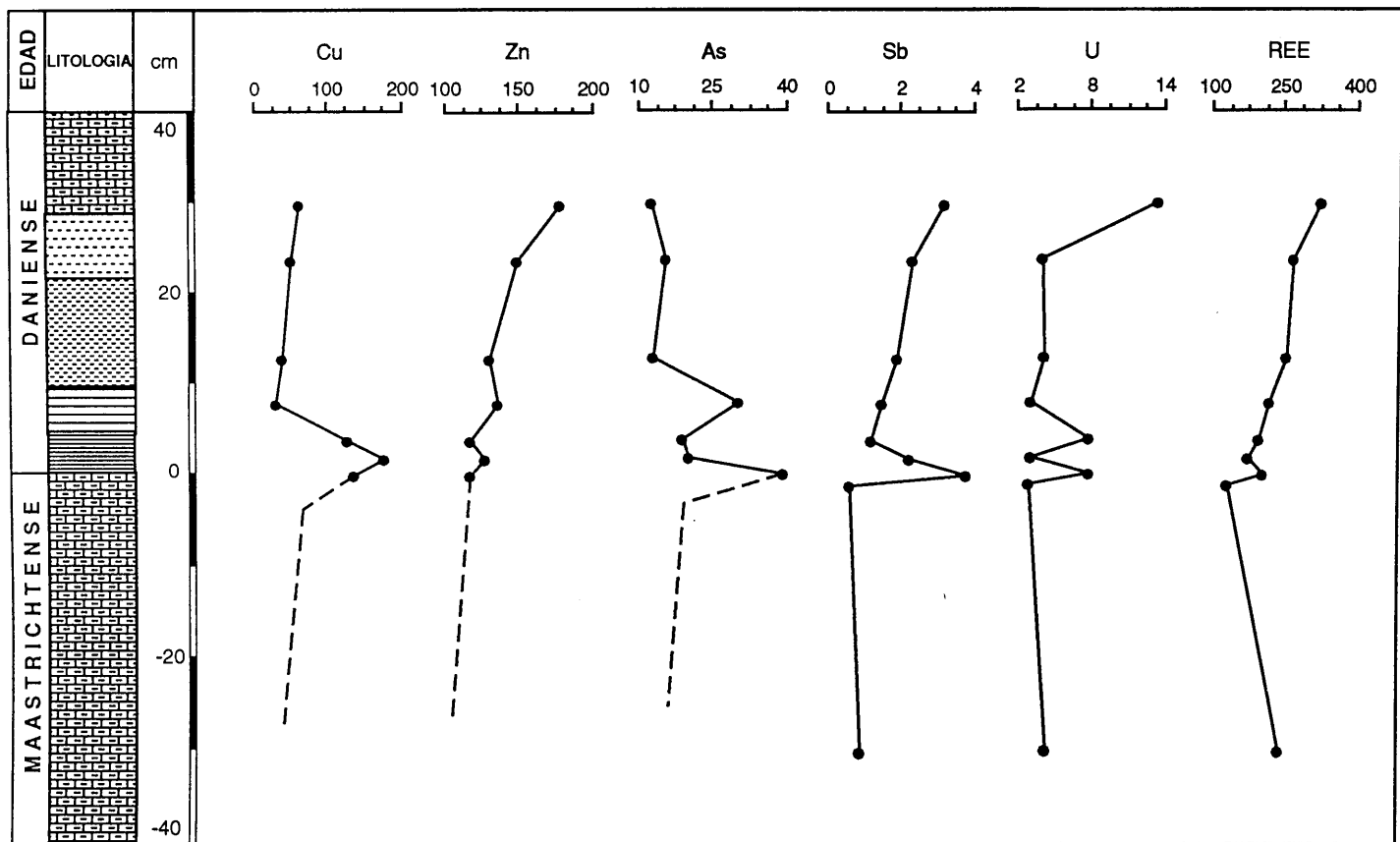


Fig. V.21. (Continuación).

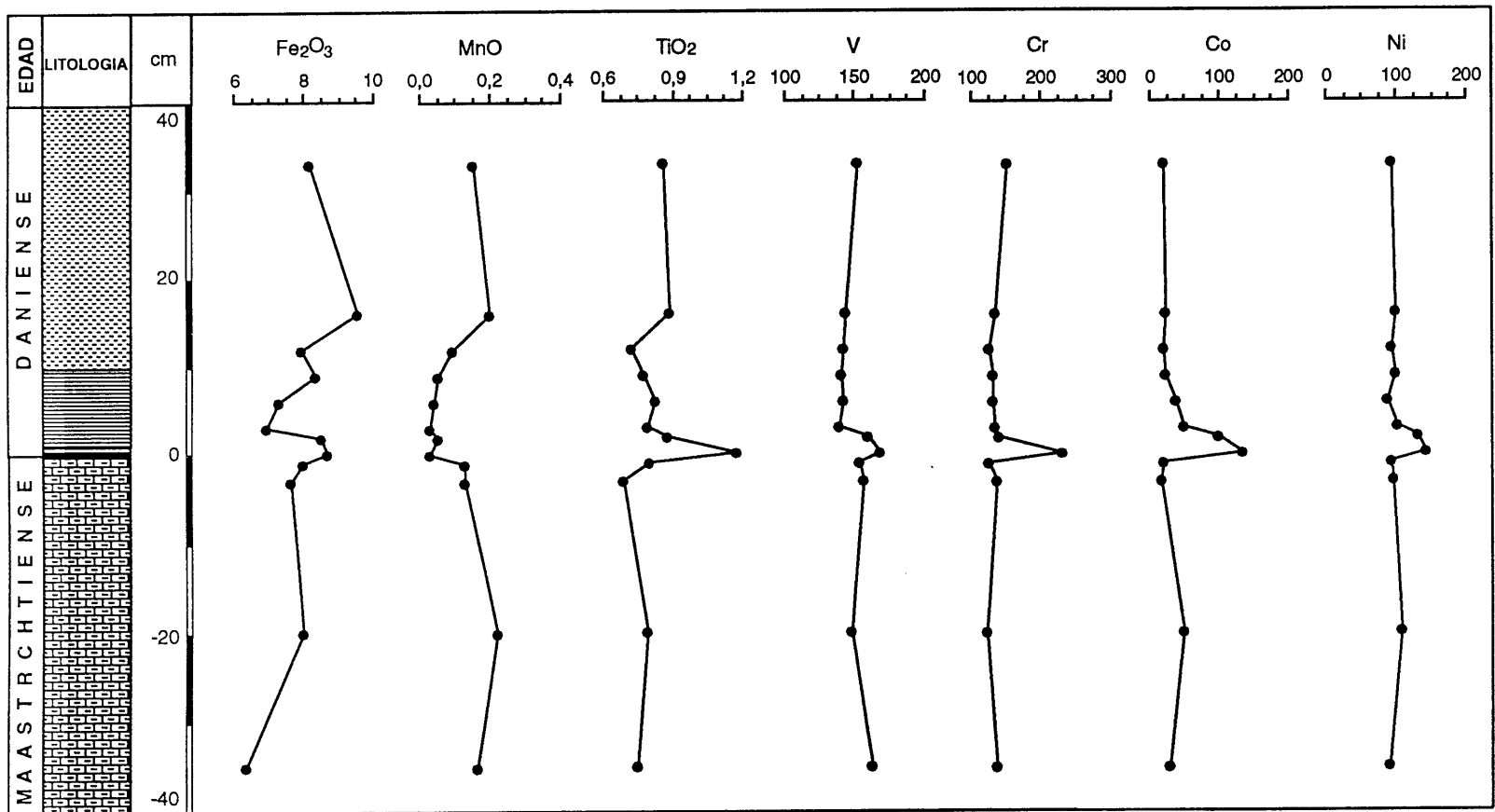


Fig. V.22. Anomalías geoquímicas en el tránsito K/T en la sección de Biarritz. Fe₂O₃, MnO y TiO₂ expresados en %; los restantes elementos en ppm.

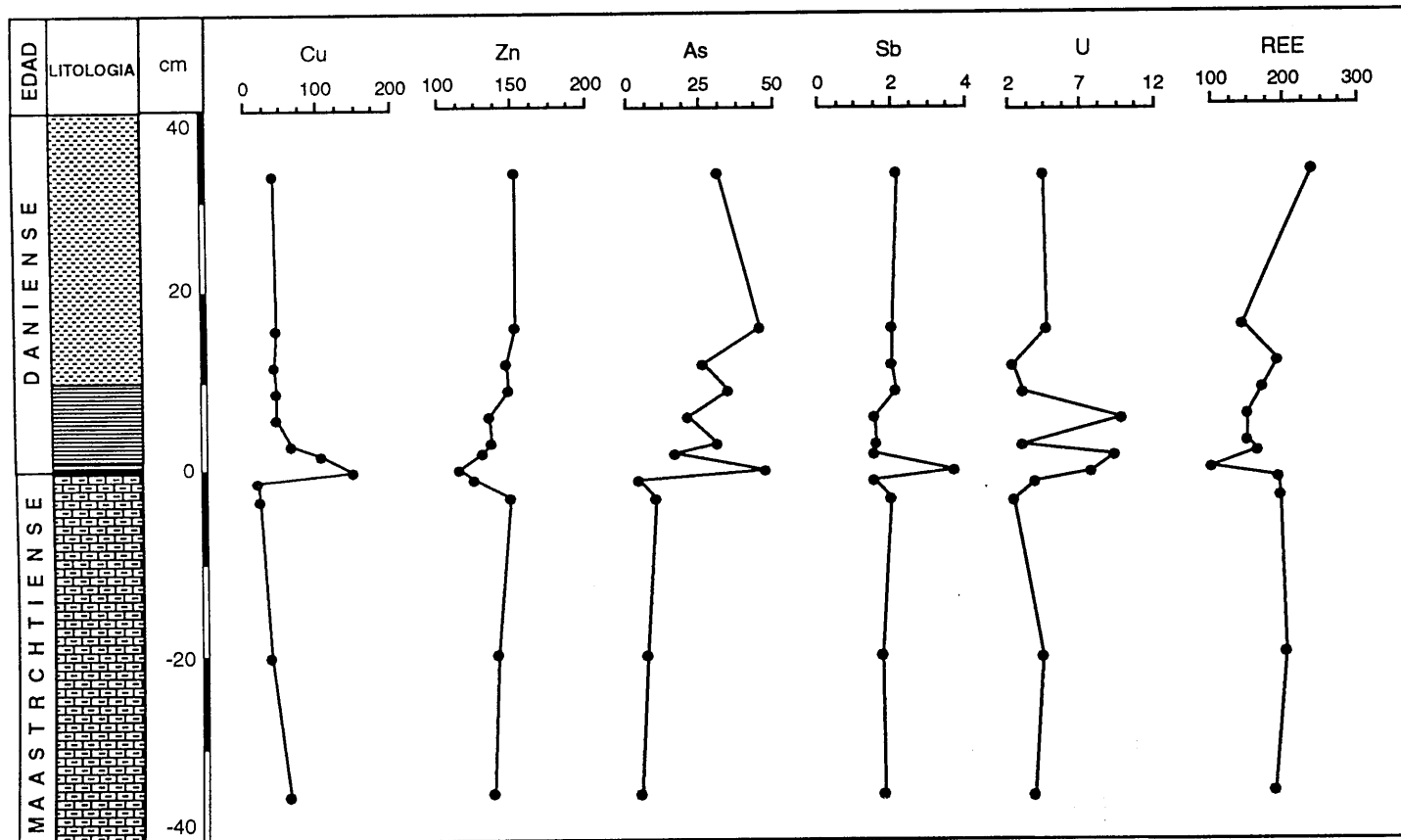


Fig. V.22. (Continuación).

Como resumen a las Figuras V.23 a V.29 -expresivas por sí solas- se puede indicar lo siguiente:

1. El nivel K/T está siempre enriquecido en todos los elementos representados a excepción del Mn y de las REE, tanto si se compara con las shales (Fig. V.23A, V.24A), como con las muestras terciarias (Fig. V.23B, V.24B), con las cretácicas (Fig. V.23D, V.24D) o con el nivel inmediatamente suprayacente al del K/T (Fig. V.23C, V.24C).

2. La intensidad de la anomalía geoquímica, respecto a las muestras terciarias y cretácicas, es similar en las secciones de Agost y de Caravaca (Fig. V.23B y V.24B, V.23D y V.24D).

3. De menor magnitud es la anomalía del K/T en relación con la muestra daniense situada justo por encima del tránsito (Fig. V.23C, V.24C), lo que avala la permanencia de un cierto enriquecimiento geoquímico en el nivel post-K/T.

En la *Cuenca Vasco-Cantábrica* destacan los siguientes hechos:

1. Excepto en la sección de Zumaya, la anomalía geoquímica del K/T es de menor intensidad que en las Cordilleras Béticas.

2. Con criterio general se mantiene una anomalía geoquímica negativa en Mn y en REE; y positiva en As, Sb, Pb, Cr, Co, Ni, Zn y U siempre respecto a los niveles cretácicos y terciarios más alejados del tránsito (Fig. V.25B,D; V.26B,D; V.27B,D; V.28B,D; V.29B,D).

3. Existe un importante grado de coincidencia, excepto en la sección de Zumaya, entre la anomalía del nivel K/T y la del nivel inmediatamente superior (Fig. V.25C, V.26C, V.28C y V.29C), lo que concuerda con la permanencia de dicha anomalía durante un cierto tiempo. Especialmente patente resulta esta aseveración en la sección de Zumaya (Fig. V.27C), de comportamiento análogo a las secciones de las Cordilleras Béticas.

Origen de la anomalía geoquímica

El origen de estas anomalías ha sido también objeto de una amplia discusión en el marco de las dos hipótesis fundamentales invocadas como causa de la extinción finicretácica: la hipótesis extraterrestre y la volcánica.

En relación con la primera, parte de los elementos enriquecidos en el límite K/T, como Fe, Ni, Cr o Co, han sido atribuidos a una fuente extraterrestre (e. g. Ganapathy, 1980; Strong et al., 1987; Gilmour y Anders, 1989).

Sin embargo es claro que el límite K/T se encuentra enriquecido en elementos típicamente terrestres. En la Fig. V.30 se representa la normalización a condritos de los elementos que presentan concentraciones anómalas en el nivel K/T de las secciones estudiadas. Como puede observarse, muchos de ellos se encuentran muy por encima de los contenidos condriticos (Tabla V.7). En concreto: Ti, V, As, Sb, Pb, U y REE en todas las

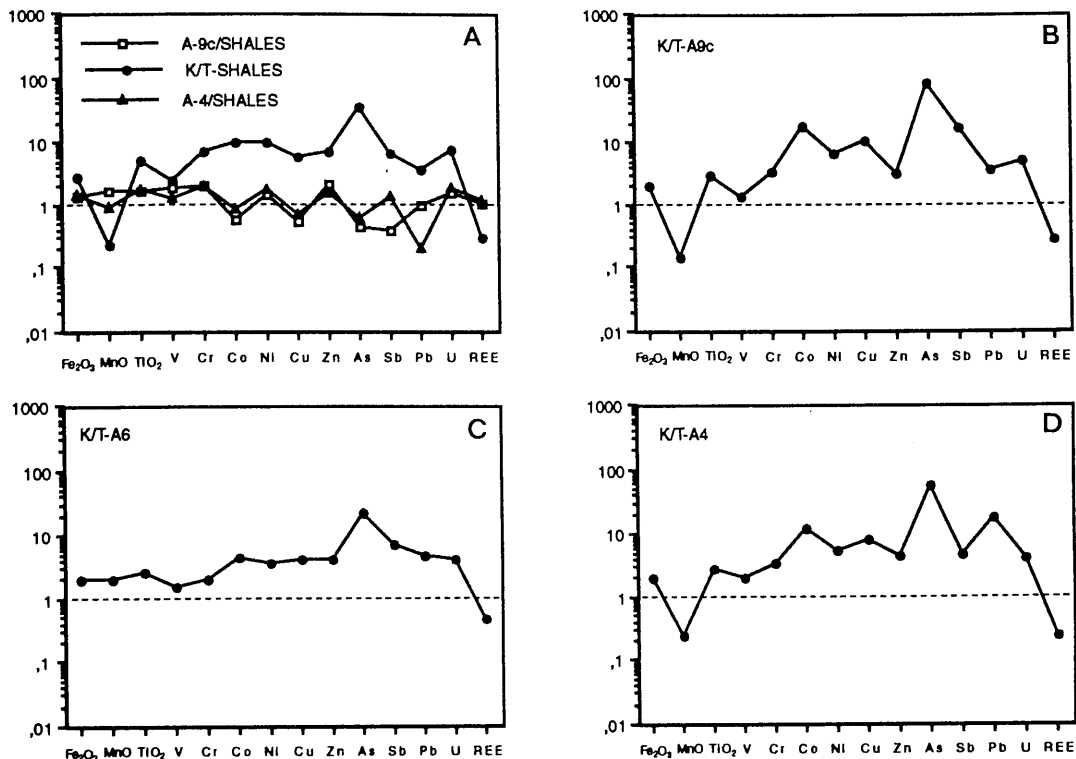


Fig.V.23. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (A-9c) y una de referencia cretácica (A-4) de Agost a shales. **B.** Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia. **C.** Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. **D.** Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

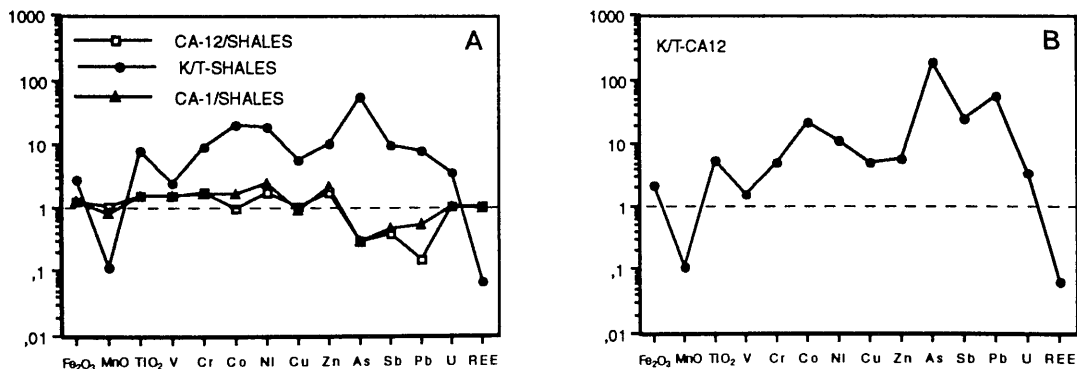


Fig.V.24. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (CA-12) y una de referencia cretácica (CA-1) de Caravaca a shales. **B.** Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia.

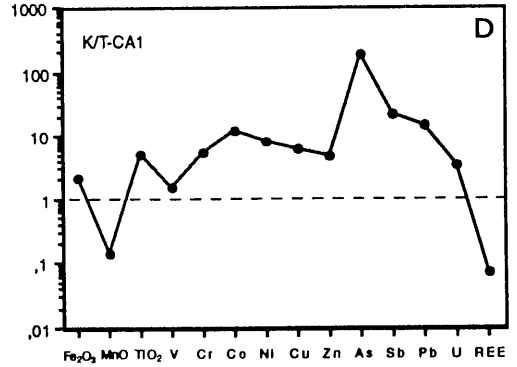
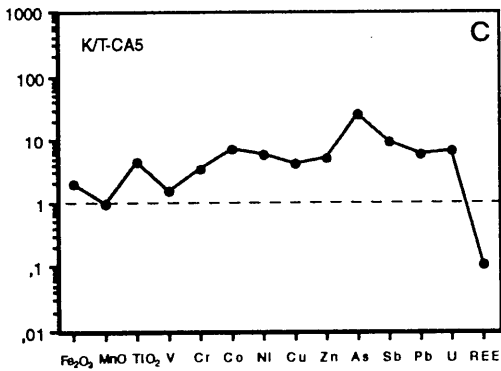


Fig.V.24. (continuación). C. Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. D. Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

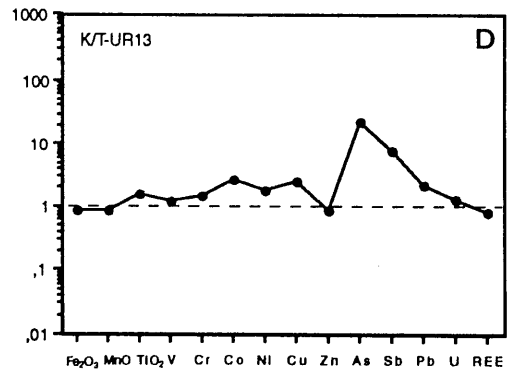
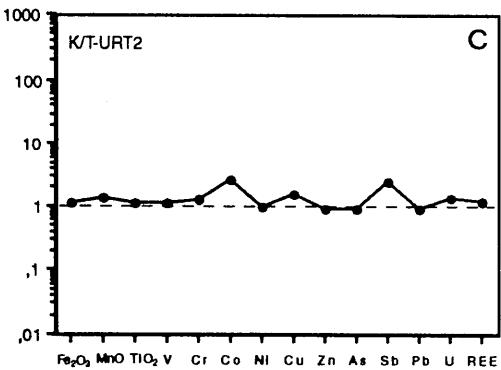
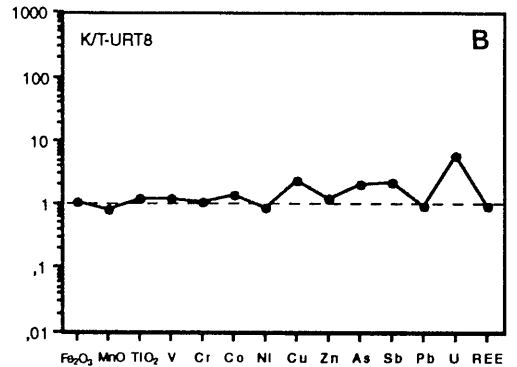
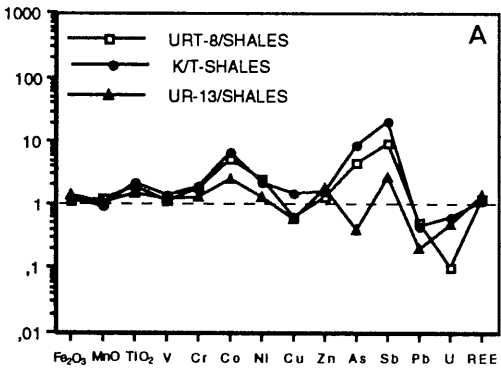


Fig.V.25. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (URT-8) y una de referencia cretácica (UR-13) de Monte Urko a shales. B. Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia. C. Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. D. Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

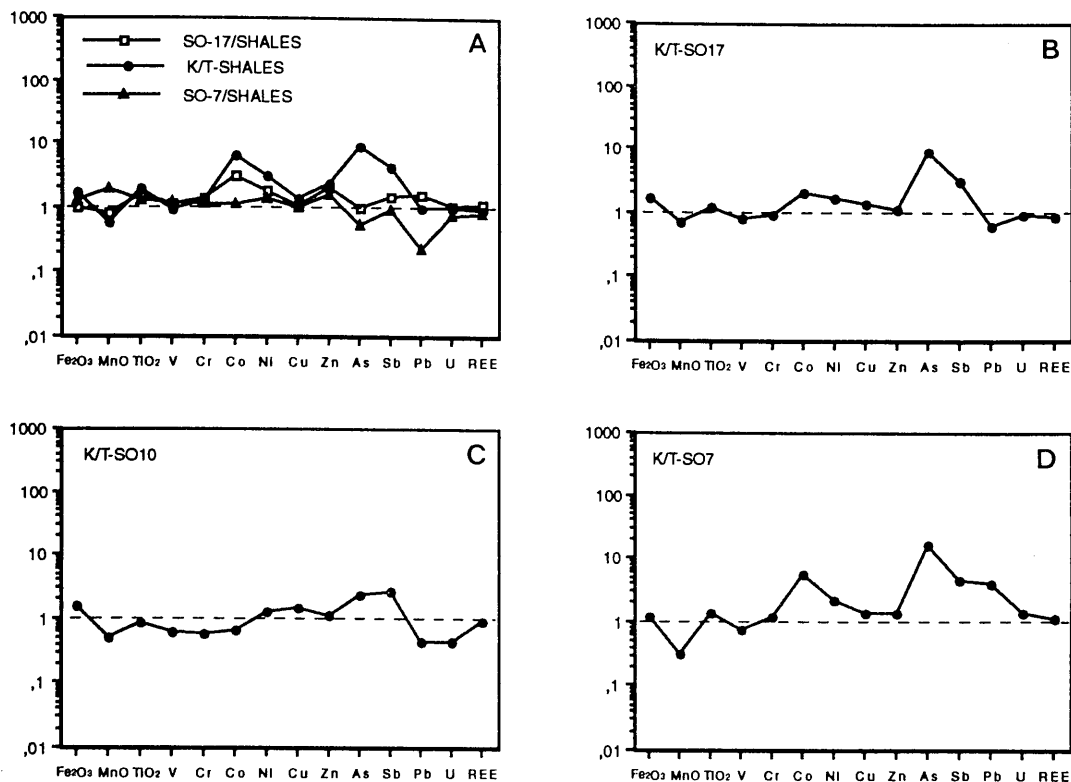


Fig.V.26. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (SO-17) y una de referencia cretácica (SO-7) de Sopelana a shales. **B.** Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia. **C.** Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. **D.** Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

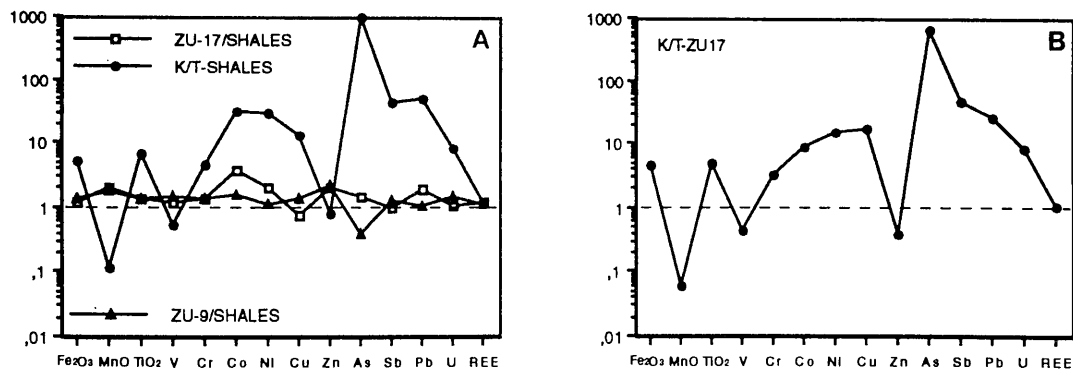


Fig.V.27. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (ZU-17) y una de referencia cretácica (ZU-9) de Zumaya a shales. **B.** Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia.

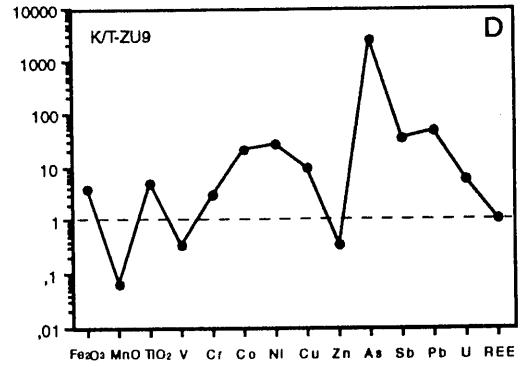
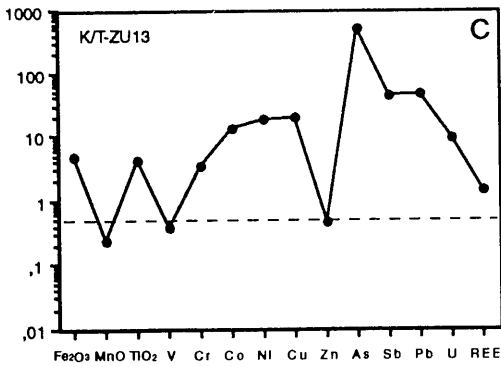


Fig.V.27. (continuación). C. Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. D. Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

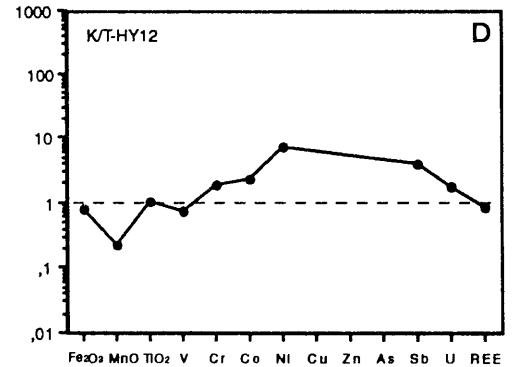
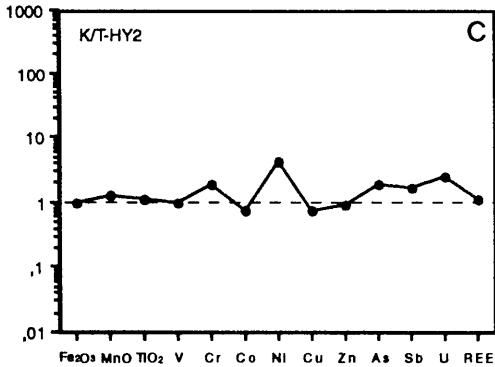
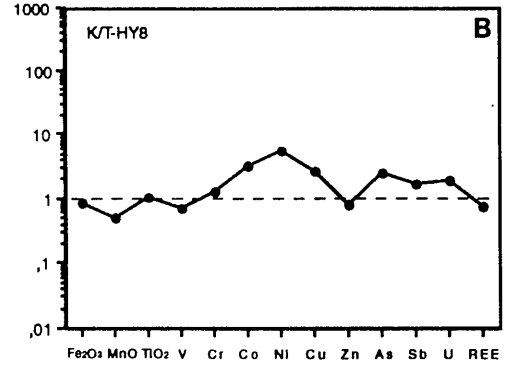
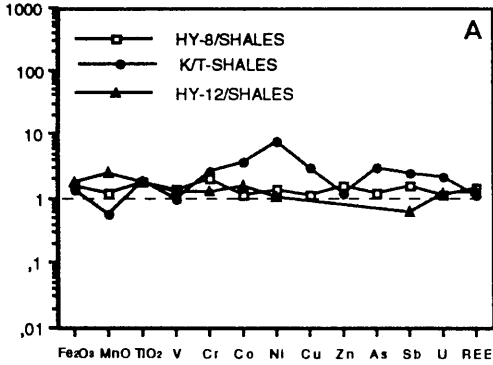


Fig.V.28. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (HY-8) y una de referencia cretácica (HY-12) de Hendaya a shales. B. Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia. C. Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. D. Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

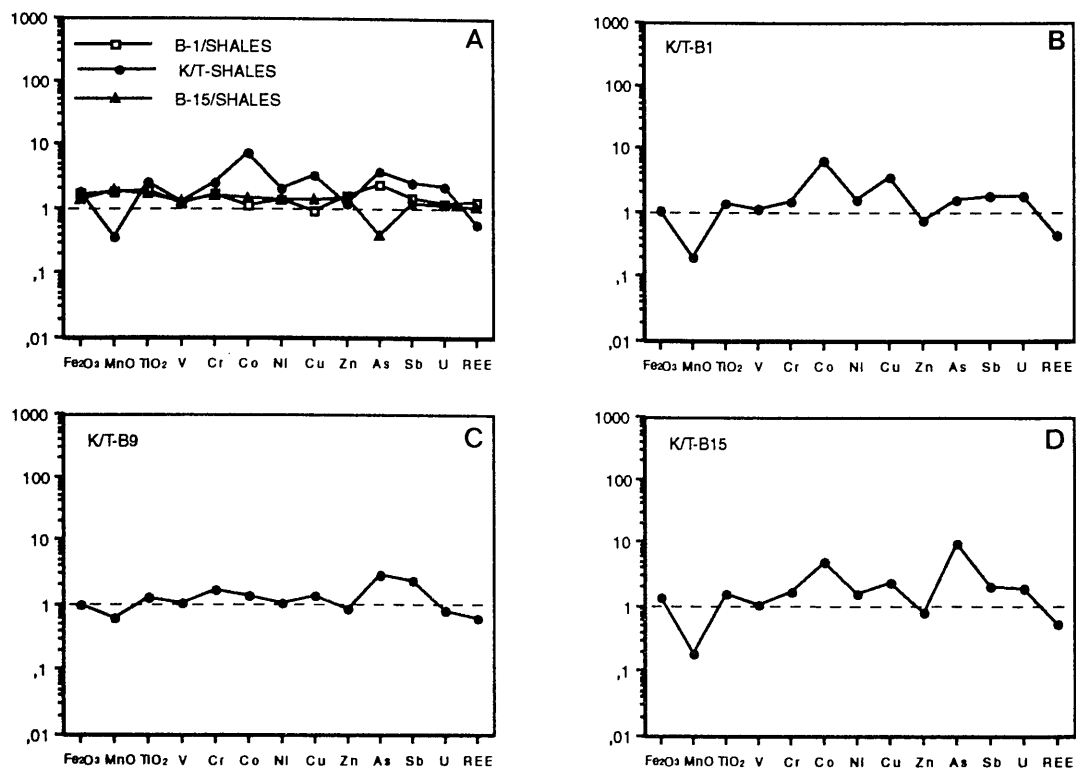


Fig.V.29. A. Normalización de la muestra del límite K/T, una muestra de referencia terciaria (B-1) y una de referencia cretácica (B-15) de Biarritz a shales. B. Normalización del límite K/T a la muestra terciaria de referencia. C. Normalización del límite K/T a la muestra suprayacente. D. Normalización del límite K/T a una muestra cretácica de referencia.

secciones; y el Cu y Zn en las secciones de las Cordilleras Béticas. La elevada proporción en estos elementos, especialmente en As y Sb ha resultado siempre contradictoria en el marco de la hipótesis extraterrestre. Para explicarlo, Smit y ten Kate (1982) proponen tres alternativas: la influencia de un cuerpo extraterrestre con una composición inusual, las características de la zona del impacto, o bien el resultado de un cambio medioambiental de muy corta duración. Estos autores consideran más probable la primera alternativa enunciada.

Gilmour y Anders (1989) argumentan que los contenidos en As, Sb y Zn constituyen una anomalía de carácter global no relacionada con aportes locales. Sugieren una fuente común que pudo ser volcánica, o debida a la zona del impacto, o al propio océano. En su opinión, esta última es la más probable favoreciendo el enriquecimiento en los citados elementos los volátiles producidos en la zona del impacto.

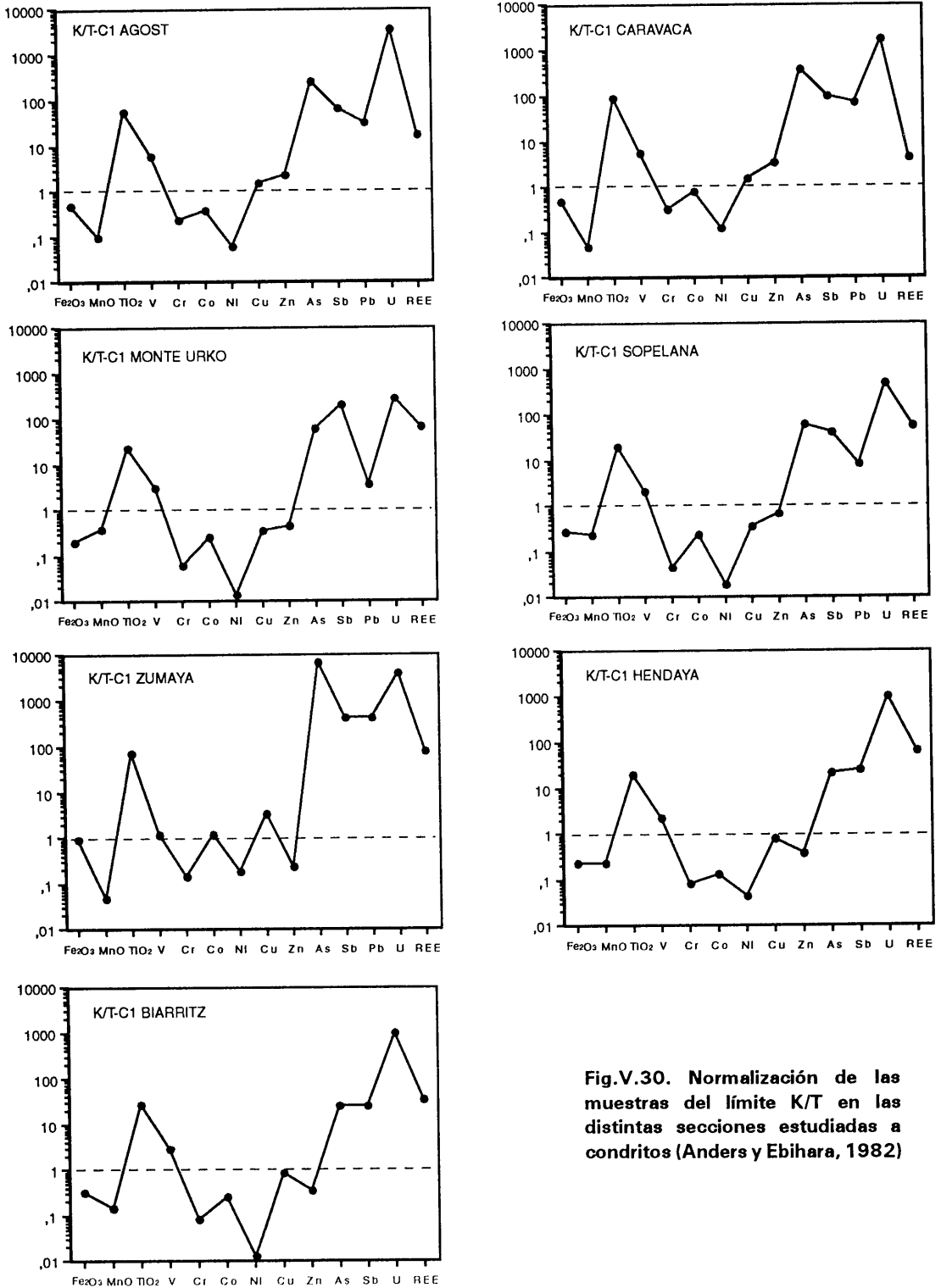


Fig.V.30. Normalización de las muestras del límite K/T en las distintas secciones estudiadas a condritos (Anders y Ebihara, 1982)

Tabla V.7. Concentración de los elementos enriquecidos en el límite K/T en las secciones estudiadas (recalculados según el porcentaje en carbonatos) comparados con los contenidos en otras secciones, con los de la Corteza, Manto y Condritos. (Fe_2O_3 y TiO_2 expresados en % y el resto de los elementos en ppm).

	Fe_2O_3	TiO_2	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb
Agost	13.76	2.36	655	197	684	268	699	468.0	10.00
Caravaca	13.29	3.94	870	399	1380	263	1008	736.0	15.00
Monte Urko	5.64	1.04	170	131	152	65	147	116.0	2.20
Sopelana	7.72	0.86	118	121	205	64	217	116.0	6.40
Zumaya	25.18	3.03	414	614	2036	605	76	12954.0	66.00
Hendaya	6.74	0.87	234	71	514	135	118	40.0	3.80
Biarritz	8.65	1.17	230	134	141	148	116	48.0	3.80
Gubbio ¹	9.28	0.77	149	48	177	-	167	19	2.50
Stevens Klint ²	9.14	-	225	146	1370	-	810	83	9.40
Flaxbourne River ³	2.43	-	130	197	208	260	541	22	4.10
Raton Basin ⁴	-	2.00	67	10	-	-	-	36	6.30
York Canyon ⁴	4.00	-	85	54	-	-	390	-	5.00
Sugarita ⁴	11.42	7.34	100	7	50	-	-	-	-
Corteza ⁵	7.14	0.04	100	25	75	55	70	1.8	0.20
Manto ⁶	8.85		1969	91	1616		63	8.0	0.03
C1 ⁷	26.42		2650	509	11000	172	308	1.9	0.16

¹ Smit y ten Kate (1982); ² Kyte et al. (1985); ³ Strong et al. (1987); ⁴ Gilmore et al. (1984); ⁵ Mason y Moore (1982); ⁶ Jagoutz et al. (1979), Anderson (1983), Morgan (1986); ⁷ Anders y Ebihara (1982).

De otra parte, una fuente volcánica ha sido propuesta por los autores defensores de esta hipótesis como origen del enriquecimiento en As, Sb o Zn, y en los restantes elementos (e. g. Officer y Drake, 1983; McLean, 1985; Officer et al., 1987). Sin embargo, invocar como responsable de las anomalías geoquímicas el vulcanismo que originó las erupciones basálticas del Deccan, y que parece ser sincrónico con el límite K/T, plantea los siguientes problemas que se enuncian seguidamente.

- La propia duración del episodio volcánico (Courtilot et al., 1988), que parece demasiado extenso como para explicar un fenómeno de carácter más puntual como son las anomalías mineralógicas y geoquímicas en el límite K/T.

- El hecho de que este episodio volcánico comenzara antes del límite K/T, lo que ha sido confirmado por magnetoestratigrafía (Courtilot et al., 1988).

- La existencia de fósiles de dinosaurios por encima de los primeros flujos volcánicos (Bhandari et al., 1988).

- La distribución global de las anomalías. Un vulcanismo basáltico no es compatible con erupciones violentas que pudieran arrojar gran cantidad de material a la atmósfera.

- En los sedimentos continentales y marinos más cercanos a las coladas volcánicas no existen evidencias de un enriquecimiento en Ir, mientras que en la sección del límite K/T de Meghalaya, próxima a las coladas volcánicas, se han detectado anomalías geoquímicas y un enriquecimiento en Ir al que no parecen haber contribuido estas erupciones (Bhandari et al., 1988; 1993).

- Por otra parte, y como ocurriría con una fuente extraterrestre, no siempre se enriquecen los elementos asociados a materiales máficos, como cabría esperar, sino que la anomalía se produce también en otro tipo de elementos.

En los Elementos del Grupo del Pt sí existen marcadas diferencias entre su abundancia crustal y meteorítica (véase Apartado V.3.3). Sin embargo, en el caso de otros elementos es difícil evaluar la influencia de la fuente original teniendo en cuenta las condiciones de depósito creadas, tanto en las secciones estudiadas como en otras de esta edad también de carácter marino. El depósito tuvo lugar en un medio reductor y muy rico en materia orgánica, hecho al que hay que sumar los posibles efectos de la alteración diagenética del sedimento.

En las secciones de Agost y Caravaca se concentró abundante pirita en la lámina de sedimento del límite K/T, lo que supuso un incremento adicional del contenido en materia orgánica (Tabla IV.52). En análogas condiciones, Schmitz (1985) considera -en la sección de Stevns Klint- que los metales procedentes de niveles infrayacentes en condiciones ligeramente oxidantes migran a la zona reductora en la que precipitan. Por el contrario, otros elementos no calcófilos, como el Mn, no se concentrarían en la lámina K/T. En opinión de este autor, la fuente de los elementos enriquecidos pudo ser el material detrítico o incluso meteorítico de niveles infrayacentes.

Keith (1982), estudiando la sección de Stevns Klint, propuso que los metales precipitan del agua del mar. Sin embargo, su concentración en este medio no es elevada (Tabla V.8). Además es claro que la cantidad de Ir en el agua del mar, por ejemplo, es insuficiente para explicar las anomalías en los sedimentos del límite. Luck y Turekian (1983) muestran que el Os, medido según la relación $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, no procede del agua del mar sino de una mezcla de material meteorítico o volcánico derivado del manto, y parte de material crustal. Por otra parte, los sedimentos que se forman en ambientes euxínicos (Piper, 1971; Presley et al., 1972; Zharov et al., 1983) no se encuentran anómalamente enriquecidos como sucede en los del límite K/T.

Otra de las posibilidades es que estos elementos llegaran adsorbidos en la materia orgánica, aunque ésta no es una hipótesis viable puesto que de una mezcla hipotética de un 99% de material orgánico en suspensión (90% de agua y 1% de arcilla), la arcilla podría aportar más Ni que la fase orgánica (Schmitz, 1985).

El hecho de que en las secciones de Agost y de Caravaca todos los elementos enriquecidos en el límite K/T (Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb y U) presenten buena correlación sugiere la existencia de un mecanismo común de concentración que puede estar relacionado con las condiciones reductoras creadas tras la extinción finicretácica. Ello ha podido enmascarar y modificar sustancialmente las concentraciones de la fuente original de estos elementos, por lo que sería difícil evaluar si realmente una fuente extraterrestre es la responsable del elevado contenido en Fe, Ni, Cr o Co.

Tabla V.8. Tiempos de residencia en el océano, concentración en el agua del mar y especie disuelta probable de los elementos normalmente enriquecidos en el límite K/T.

	Tiempo de residencia (años) ⁽¹⁾	Concentración ⁽²⁾	Especie disuelta probable ⁽³⁾
Fe	2. 10 ²	40 ng/kg	Fe(OH) ₃
Mn	1. 10 ⁴	10 ng/kg	Mn ²⁺ , MnCl ⁻
Ti	1.3. 10 ²	<1 ng/kg	Ti(OH) ₄
V	8. 10 ⁴	<1 µg/kg	HVO ₄ ²⁻ , HVO ₄ ⁻ , NaHVO ₄ ⁻
Cr	2. 10 ⁴	330 ng/kg	CrO ₄ ²⁻ , NaCrO ₄ ⁻
Co	1.6. 10 ⁵	2 ng/kg	Co ²⁺ , CoCO ₃ , CoCl ⁺
Ni	9 .10 ⁴	480 ng/kg	Ni ²⁺ , NiCO ₃ , NiCl ⁺
Cu	2. 10 ⁴	120 ng/kg	Cu ²⁺ , CuCO ₃ , CuOH ⁺
Zn	2. 10 ⁴	390 ng/kg	Zn ²⁺ , ZnCO ₃ , ZnOH ⁺ , ZnCl ⁺
As	5. 10 ⁴	2 µg/kg	HAsO ₄ ²⁻
Sb	7000	0.2 µg/kg	Sb(OH) ₆ ⁻
Pb	4 .10 ²	1 ng/kg	PbCl ⁺ , PbCO ₃ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁺
U	3 .10 ⁶	3.2 ng/kg	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ (*)

⁽¹⁾. (*) Mason y Moore (1982); ⁽²⁾ Quinby-Hunt y Turekian (1983); ⁽³⁾ Chester (1990)

Ciertamente la presencia de esférulas y los altos contenidos en Elementos del Grupo del Pt sugieren una contribución de material extraterrestre, por lo que estos elementos, por otra parte muy abundantes en materiales extraterrestres, podrían proceder de una fuente anómalamente enriquecida.

En el caso del **Fe**, las condiciones creadas generarían pirita produciéndose lógicamente un notable enriquecimiento en este elemento. Como se ha discutido anteriormente en relación con la génesis de las esférulas de óxidos de Fe, la oxidación de la materia orgánica iría acompañada de la reducción bacteriana de SO₄⁼ y de la producción de H₂S. En estas condiciones los posibles óxidos presentes en el medio podrían ser reducidos dando lugar a metales en disolución, de modo que la adsorción y coprecipitación de los mismo podría jugar un papel importante en la génesis de las anomalías, ya que la formación de pirita es un mecanismo importante invocado en la concentración de metales (e.g. Bacon et al., 1980; Huerta-Díaz y Morse, 1990). En este proceso los sulfuros primeramente formados -sulfuros amorfos, mackinawita y greigita (e. g. Ward, 1970; Berner, 1974; Rickard, 1989)- pueden incorporar cantidades considerables de otros metales de transición de radio iónico similar al del Fe. Su reducido tamaño de grano favorecería igualmente la adsorción de metales.

En relación con el **Mn**, en condiciones anóxicas sería esencialmente soluble y podría incorporarse a la fase sólida, como rodocrosita, mineral que podría incluso recrecer sobre foraminíferos (Boyle, 1983) o bien por adsorción. En el caso concreto considerado no se ha observado rodocrosita, por lo que en los sedimentos del límite K/T el Mn ha podido quedar retenido por adsorción sobre la mackinawita, ya que la formación de MnS sólo podría producirse a concentraciones muy elevadas de H₂S, que raramente se alcanzan en medios sedimentarios (Holdren, 1977; Berner, 1981). La solubilidad de la alabandita (MnS) es muy elevada en comparación con la de la mackinawita (Arakaki y Morse, 1993), por lo que en el

caso del límite K/T cabría esperar una disminución del contenido en Mn, como de hecho se observa claramente en las secciones de Agost y de Caravaca.

Otras fase sulfuradas menos solubles que la alabandita podrían producir, en cambio, un enriquecimiento en metales por coprecipitación como es el caso de Cu o Zn, cuyo comportamiento está esencialmente controlado por la formación de sulfuros en ambientes anóxicos.

El **As** y **Sb**, dos de los elementos más enriquecidos en el límite K/T de las secciones estudiadas se asocian generalmente a fases sulfuradas, a materia orgánica o permanecen adsorbidos sobre minerales de la arcilla (Wedepohl, 1978), características patentes en los sedimentos del límite K/T. De ellas, las condiciones reductoras y la formación de sulfuros son los factores que controlan más directamente el enriquecimiento en estos elementos. Así, el As disuelto en aguas intersticiales en sedimentos marinos disminuye sustancialmente cuando se alcanzan condiciones reductoras como consecuencia de la incorporación a fases sólidas (e. g. Petterson y Carpenter, 1986).

El **Co** es otro de los elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T, con una concentración muy por encima de lo que cabe esperar en sedimentos. En condiciones anóxicas su comportamiento se relaciona con el del Fe y Mn. Con la formación de sulfuros, bajo la interfase O_2/H_2S , se produce una modificación en los tiempos de residencia de estos elementos. Jacobs et al. (1985) calculan en cuencas anóxicas 420 años para el Mn, esencialmente soluble, 6 años para el Co y 0.6 años para el Fe.

En sedimentos marinos, uno de los mecanismos de concentración de Co es la oxidación del Co (Co^{2+} a Co^{3+}) en relación con óxidos de Mn (Murray y Dillard, 1979). Sin embargo, en condiciones anóxicas como las consideradas para el límite K/T, su solubilidad estaría limitada por la formación de sulfuros, a pesar de que éstos ejercen sobre él un menor control que sobre otros elementos como Cu o Zn (Jacobsen et al., 1985) dada la solubilidad relativamente elevada del CoS . Su incremento, por tanto, podría sugerir la existencia de una fuente anómalamente enriquecida que se sumara al propio aporte procedente del agua del mar. En este contexto podría invocarse una fuente extraterrestre.

Ni y **Cr** se encuentran también notablemente enriquecidos en el límite K/T. Bajo condiciones reductoras la concentración de Ni ha podido estar controlada por la formación de sulfuros. Sin embargo, como ocurre en el caso del Co la solubilidad de éstos sulfuros es elevada en comparación con la de los de otros elementos como Pb o Zn (Wolf, 1976) lo que sugiere altas concentraciones de este elemento en el medio. En condiciones reductoras el Cr ha podido quedar retenido como $Cr(OH_3)$ (Murray, 1981). En general, en sedimentos marinos las altas concentraciones de Cr se asocian a la presencia de materiales basálticos (Wedepohl, 1978), lo que sugiere que en el caso del límite K/T también puede estar relacionado con la presencia de un material rico en este elemento que, en el caso concreto del Cr, podría ser tanto material procedente del manto, con concentraciones elevadas de Cr (Tabla V.7), como material extraterrestre.

El **V**, otro de los elementos que aumentan su concentración en el límite K/T, puede también quedar atrapado durante la formación de sulfuros. A este hecho se suma la presencia de materia orgánica que constituye igualmente un factor importante de concentración. Dado

que este elemento se encuentra sólo ligeramente enriquecido respecto a "shales" y a las muestras terciarias y cretácicas de referencia, su leve incremento en el límite K/T puede explicarse simplemente por el cambio en las condiciones del medio de depósito.

El *Ti*, concentrado mínimamente en meteoritos (Tabla V.7) aumenta también su proporción en el nivel del límite. En los sedimentos, este elemento se relaciona esencialmente con la fase detrítica, con productos de alteración y con minerales autigénicos. En el caso de la sección de Agost (en Caravaca no se ha determinado) se produce también un incremento del contenido en Zr (Tabla IV.32) así como en la relación Ce/Ce* (Martínez Rufz et al. 1992 a), lo que indicaría un incremento en los aportes detríticos. Durante los procesos de alteración de las esférulas y formación de oxi-hidróxidos de Fe podría generarse también la concentración de este elemento, además del que aportarían los minerales de la arcilla, fase importante en los sedimentos del límite Cretácico-Terciario (Tablas IV.3 y IV.6).

El *U* y el *Pb* tendrían como origen también una fuente esencialmente detrítica.

Otros elementos como *Sr* o *Ba* deben su incremento en el límite K/T a los procesos de alteración diagenética. Así, la oxidación de la piritita durante la alteración de las esférulas provocaría un incremento en SO₄⁼ produciéndose la precipitación de barita y celestina, minerales detectados en las secciones de Agost y Caravaca (Ver Apartado IV.1.1 y Tabla V.1).

Las consideraciones hechas hasta el momento sobre el origen de las anomalías geoquímicas son igualmente aplicables en el caso de la *Cuenca Vasco-Cantábrica*, aunque el comportamiento de ciertos elementos difiere para algunas de las secciones aquí estudiadas.

Sólo en Zumaya se alcanzan concentraciones realmente anómalas de diversos elementos de manera análoga a las secciones de Agost y Caravaca. Por el contrario, en el resto de las secciones no suelen ser tan elevadas y, en muchos casos, ni siquiera se produce un enriquecimiento significativo.

Este hecho puede estar relacionado, en parte, con las condiciones de preservación de la lámina de sedimento del tránsito. En los casos en los que esta lámina no aparece bien conservada, la muestra del límite no representa exactamente el material del tránsito. De modo que mientras en Zumaya, a pesar de los problemas tectónicos, la lámina de sedimento del tránsito aparece bien expuesta, no ocurre igual en el resto de las secciones. La presencia de esférulas puede ser indicativa de este hecho y sugiere, en el caso de Henadaya, una discontinuidad a nivel del Terciario basal. En Monte Urko, Sopelana y Biarritz las esférulas son muy escasas y, en ningún caso, se observa la lámina de 2-3 mm de espesor del límite tan bien conservada como en las Cordilleras Béticas. De hecho las secciones de Agost y Caravaca son citadas por MacLeod y Keller (1991a) -en un estudio de numerosas secciones de esta edad- entre las seis secciones mejor conservadas a nivel mundial junto con El Kef y tres secciones en Brazos River (USA). Contrariamente, en la cuenca Vasco-Cantábrica han puesto de manifiesto la presencia frecuente de hiatos sedimentarios en los primeros niveles terciarios.

Por otra parte, diferencias en las condiciones de depósito han podido afectar igualmente a la génesis y a la conservación de las anomalías. Si las condiciones no han sido siempre igualmente reductoras, por ejemplo, no cabría esperar un enriquecimiento geoquímico

significativo.

En Monte Urko existe una tendencia a una disminución del contenido en Fe en los niveles terciarios. La gran influencia detrítica en esta sección explicaría su elevado contenido en los niveles cretácicos, elemento esencialmente relacionado con el detritismo en el área considerada. Un período de sedimentación más tranquila al comienzo del Terciario, con disminución de los aportes, podría explicar la tendencia cuantitativa observada en este elemento. La influencia terrígena ha podido enmascarar, por tanto, la influencia de las condiciones reductoras producidas tras la extinción finicretácica. El incremento en As y Sb sería el reflejo de este hecho al que también se asocian los enriquecimientos en V, Cr, Co o Cu.

En Sopelana el comportamiento de los distintos elementos no se ajusta a las pautas de enriquecimiento obtenidas en otras secciones, ya que muchos de los elementos presentan, como se ha comentado anteriormente, una mayor concentración en la muestra suprayacente al límite K/T. Los elementos enriquecidos -Fe, Sb, As y Ni- también podrían relacionarse con las condiciones de depósito, mientras que la alteración postdeposicional podría ser parcialmente responsable del comportamiento de otros elementos enriquecidos en niveles suprayacentes (V, Cr, Co).

En Zumaya las condiciones extremadamente reductoras se han mantenido aún después de unos 65 ma, controlando este hecho la precipitación de los distintos elementos, que alcanzan en el caso del Fe, Co, Ni, As o Sb, concentraciones muy por encima de las del resto de las secciones.

Tanto en Hendaya como en Biarritz las condiciones de depósito han podido jugar también un papel importante en la génesis de las anomalías. En relación con estas hay que destacar que en los niveles de concentración de pirita, situados a techo del Maastrichtiense en Hendaya, se alcanzan concentraciones elevadas de As, Sb, Zn y Pb, mientras que otros elementos enriquecidos normalmente en el límite K/T no aumentan su concentración, lo que sugeriría que no solamente la precipitación de sulfuros ha controlado los enriquecimientos en el límite K/T. La presencia abundante de materia orgánica así como la posible existencia de una fuente anómalamente enriquecida también ha podido influir.

La última cuestión que se aborda en este Apartado se refiere a los *Elementos del Grupo de las Tierras Raras (REE)*. La información obtenida en rocas sedimentarias a partir de este grupo de elementos es diferente en función de la naturaleza del sedimento considerado.

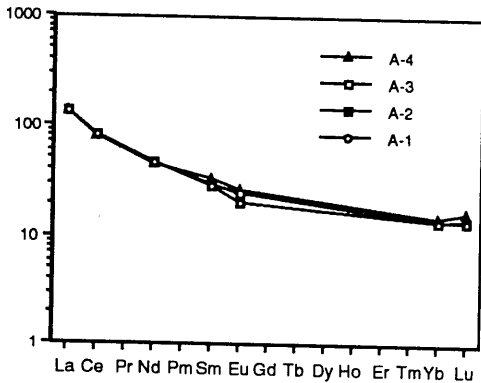
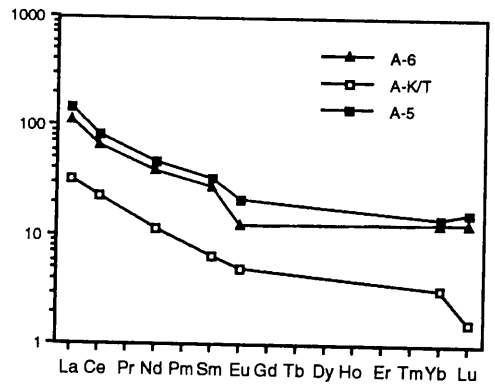
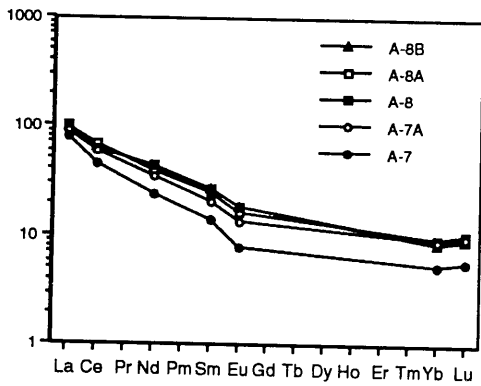
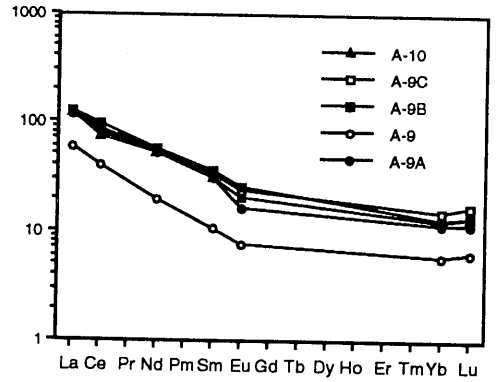
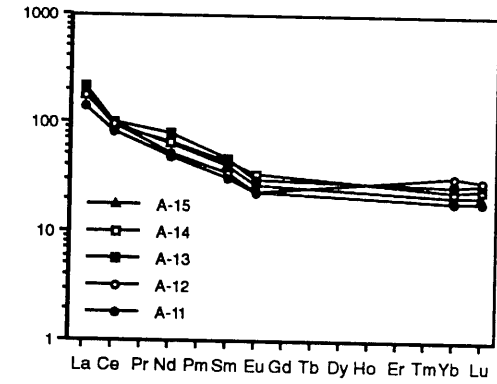
En el caso de sedimentos detríticos, dado que las REE no se fraccionan durante los procesos sedimentarios y que además su removilización secundaria es poco significativa, la información que puede obtenerse está en relación con el área fuente de los sedimentos, ya que las partículas sedimentarias conservan en este caso el registro químico del área madre (e. g. Taylor y McLennan, 1985; McLennan, 1989, Condie, 1991). La fracción arcilla concentra la mayor parte de las REE mientras que la fracción limo o arena presentan contenidos menores debido principalmente al efecto de dilución del cuarzo con un bajo contenido en REE (e. g. Cullers et al., 1979; 1987; 1988).

En el caso de fases neoformadas en el medio sedimentario, el contenido en REE es función del comportamiento de estos elementos en el agua del mar. Su concentración aquí es muy baja, aproximadamente $10\text{-}70 \cdot 10^{-12} \text{ mol.kg}^{-1}$ para La-Nd, $0.5\text{-}1 \cdot 10^{-12} \text{ mol.kg}^{-1}$ para Eu y $3\text{-}8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.kg}^{-1}$ para Sm-Yb (Elderfield y Greaves, 1982). Todos los elementos de este grupo se encuentran normalmente como trivalentes, a excepción del Ce y Eu que pueden cambiar su valencia en función de las condiciones de oxidación-reducción. En medios marinos oxigenados, la oxidación de $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ y su incorporación a nódulos de Mn (Goldberg et al., 1963; Piper, 1974; De Baar et al., 1985, 1988; Liu et al., 1988) provoca una anomalía negativa en Ce de modo que en medios bajo la influencia de zonas de acreción oceánica los sedimentos muestran dicha anomalía (Elderfield y Greaves, 1982), en tanto que áreas más alejadas de esta influencia -como las plataformas continentales- no la presentan (Piper, 1974).

La adsorción sobre partículas sedimentarias es el principal mecanismo de extracción de las REE disueltas en el agua del mar. Su contenido total en el sedimento así como el desarrollo de anomalías en Ce depende del medio y de las condiciones de depósito (Murray et al. 1990). Así, una elevada influencia continental con un incremento considerable en la velocidad de sedimentación disminuye el tiempo de exposición de las partículas y, por tanto, la adsorción y -como consecuencia- decrece el contenido en REE (Murray, op. cit.).

En las secciones de Agost y Caravaca, las REE presentan un comportamiento inducido por los minerales heredados (ilita-caolinita, y parte de la esmectita), aunque la presencia de esmectitas neoformadas en la lámina K/T en el medio marino ha de ser también tenida en cuenta. En ambas secciones se produce un marcado descenso del contenido total de REE en la muestra del límite (Fig. V.16; V.17), puesto también de relieve por la normalización respecto a condritos (Fig. V.31) y a NASC (Fig. V.32). Smit y ten Kate (1982) interpretaron que esta disminución del contenido en REE en el nivel K/T de la sección de Caravaca podría ser el reflejo de los valores extremadamente bajos que, en este grupo de elementos, presentan los materiales extraterrestres. Sin embargo, en nuestra opinión, aún suponiendo la presencia de tal tipo de material su contribución debería estar fuertemente diluída entre la correspondiente a materiales terrestres, por lo que la hipótesis propuesta por estos autores no explicaría por sí sola la importante disminución de estos elementos en la lámina de sedimento del tránsito. Considerando que ésta está constituida, en su mayor parte, por esmectitas que representarían esencialmente material neoformado en el medio marino, cabría esperar un comportamiento en equilibrio con el agua del mar. Por otra parte, en Caravaca la composición isotópica de las fases silicatadas indica también un equilibrio con el medio de depósito (DePaolo et al., 1983). Los bajos contenidos de REE en el agua del mar así como en rocas basálticas, cuya alteración podría relacionarse con el origen de estas esmectitas (Apartado V.1.2), explicarían el empobrecimiento en los sedimentos del tránsito tanto en Agost como en Caravaca. La mayor abundancia de esmectitas en Caravaca frente a Agost, donde el contenido en minerales heredados es mayor (17% de ilita + caolinita) explicaría, además el mayor contenido de REE en la lámina de sedimento del límite K/T en esta última sección.

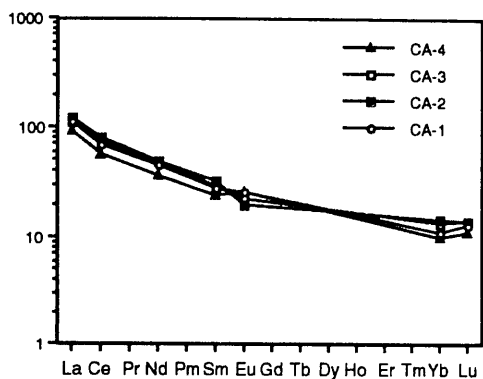
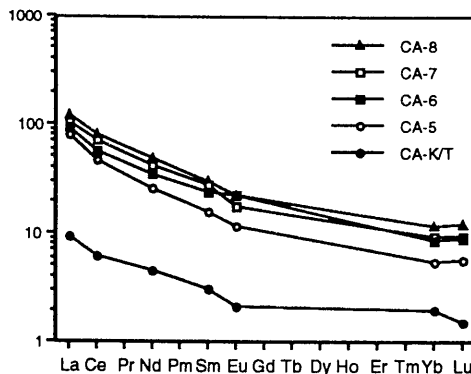
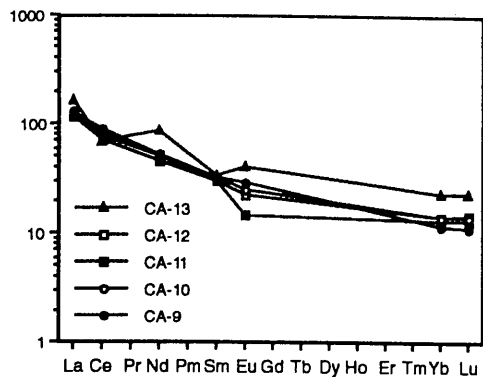
La concentración en sulfuros de la lámina de sedimento del K/T es también significativa, dado que estas fases minerales no concentran prácticamente REE (Graup et al., 1989). Nótese, por ejemplo, el bajo contenido en REE a techo de los niveles Maastrichtienses (Tabla IV.44) en la secuencia de Hendaya donde es especialmente importante la concentración de pirita (Tabla V.1; Lám. IV.1, e, f).



Muestras terciarias: A-15, A-14, A-13, A-12, A-11, A-10, A-9C, A-9B, A-9, A-9A, A-8B, A-8A, A-8, A-7A, A-7, A-6.

Muestras cretácicas: A-5, A-4, A-3, A-2, A-1.

Fig. V.31. Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Agust.



Muestras terciarias: CA-13,
CA-12, CA-11, CA-10, CA-9,
CA-8, CA-7, CA-6, CA-5.

Muestras cretácicas: CA-4, CA-3,
CA-2, CA-1.

Fig. V.31. (continuación). Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Caravaca.

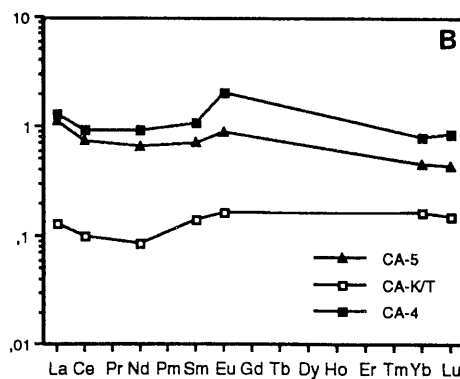
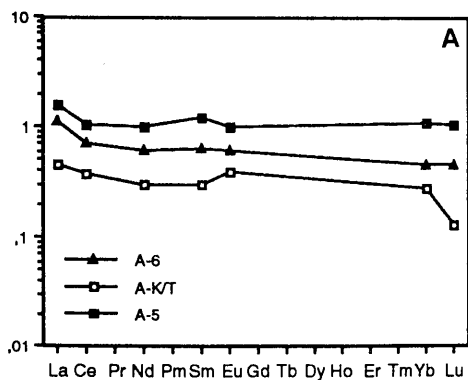


Fig. V.32. Normalización de REE a NASC (Haskin et al., 1968) en las secciones de Agost (A) y Caravaca (B).

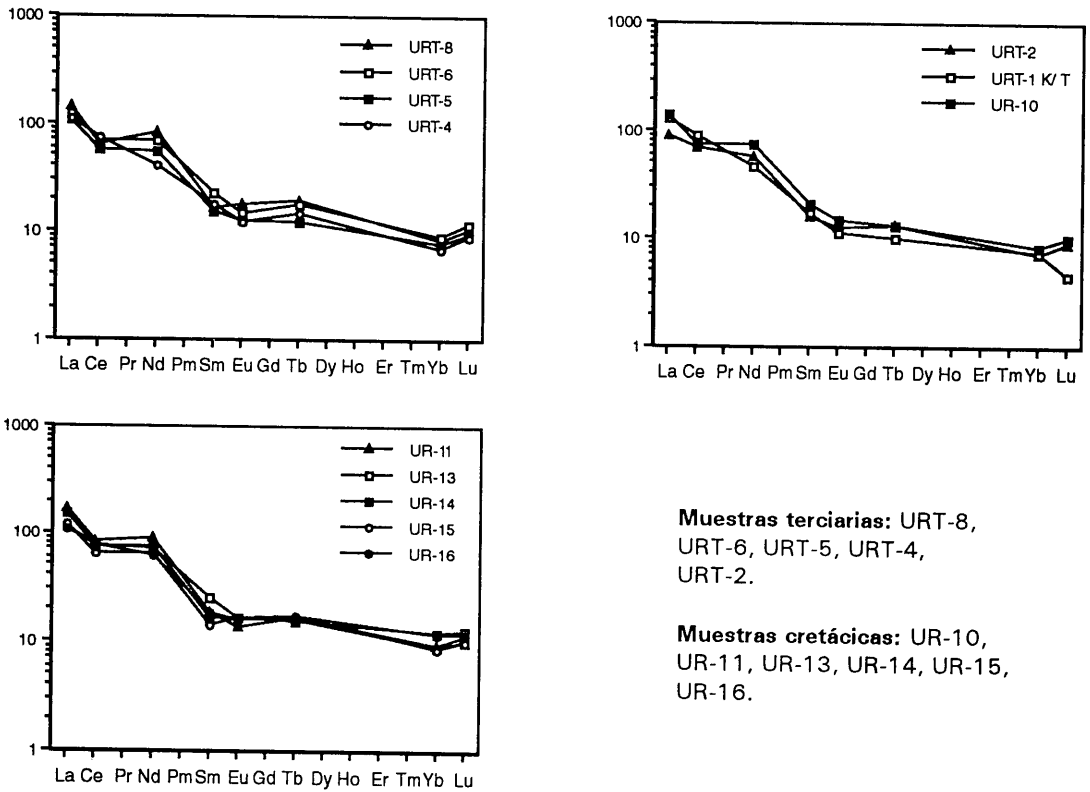


Fig. V.33. Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Monte Urko.

Muestras terciarias: URT-8,
URT-6, URT-5, URT-4,
URT-2.

Muestras cretácicas: UR-10,
UR-11, UR-13, UR-14, UR-15,
UR-16.

En ninguna de estas secciones se ha observado una significativa anomalía en Ce en el límite K/T. El valor de la relación Ce/Ce* en Agost es 1 y 0.90 en Caravaca (calculada según Liu et al., 1988). Este hecho es concordante con medios de depósito relativamente próximos a márgenes continentales -de acuerdo con la clasificación de Murray et al. (1990) en función de la relación Ce/Ce*- característica, por otra parte, propuesta para el depósito de estos sedimentos (véase Capítulo III).

Considerando la normalización a condritos para las distintas muestras en estas secciones se observa un enriquecimiento en LREE y una pauta esencialmente plana para HREE, lo que sugiere una derivación de rocas típicas de la corteza continental superior (McLennan, 1989). Dado que en las secciones de Agost y de Caravaca pueden coexistir fases minerales neoformadas y heredadas, este comportamiento puede verse además afectado por la adsorción preferencial de las LREE en el agua del mar. El hecho de poseer un radio iónico más pequeño hace que las HREE formen complejos más estables en disolución (Byrne y Kim, 1990).

En las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica no se ha observado un empobrecimiento significativo en REE (Fig. V.18 a V.22). Los niveles K/T presentan pautas

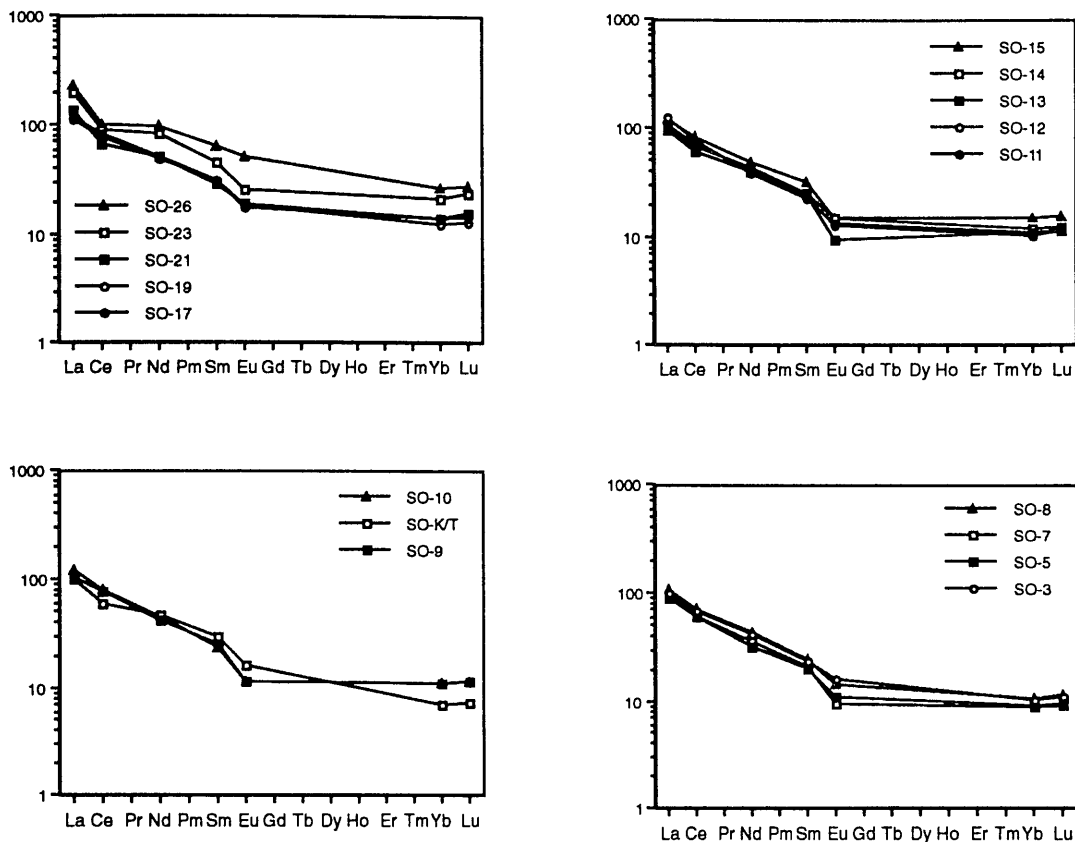
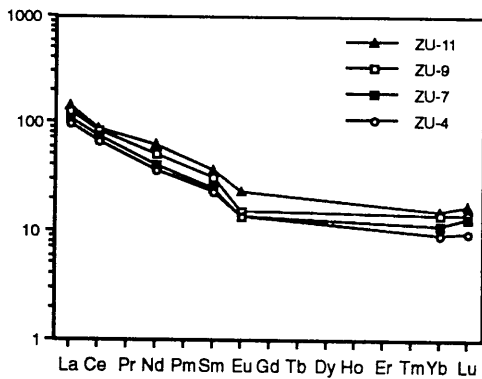
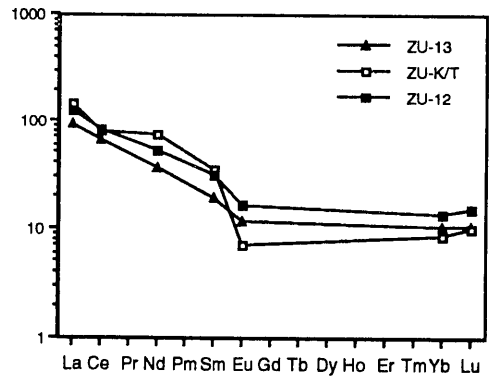
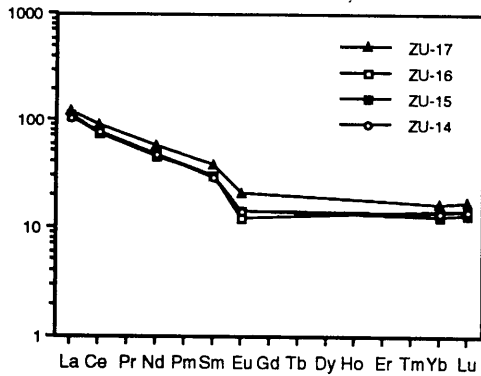


Fig. V.33. (continuación). Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Sopelana.

Muestras terciarias: SO-26, SO-23, SO-21, SO-19, SO-17, SO-15, SO-14, SO-13, SO-12, SO-11, SO-10.

Muestras cretácicas: SO-9, SO-8, SO-7, SO-5, SO-3.

de normalización a condritos y a NASC similares a las de de las muestras maastrichtenses y danienses (Fig. V.33 y V.34). Las curvas de normalización a condritos, con un enriquecimiento en LREE y una pauta esencialmente plana para las HREE, concuerdan con una procedencia de sedimentos de la corteza continental superior (rocas ácidas) (Taylor y McLennan, 1985; McLennan, 1989). La acumulación de sedimentos en márgenes pasivos procedentes de las áreas continentales emergidas, como el depósito aquí considerado, estaría constituido fundamentalmente por el reciclaje de rocas sedimentarias y/o rocas plutónicas y metamórficas con poca contribución volcánica (Potter, 1978). Las pautas de normalización de REE a condritos obtenidas en este caso se asemejan a las de shales postarcaicas (McLennan, 1989).



Muestras terciarias: ZU-17, ZU-16, ZU-15, ZU-14, ZU-13.

Muestras cretácicas: ZU-12, ZU-11, ZU-9, ZU-7, ZU-4.

Fig. V.33. (continuación). Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Zumaya.

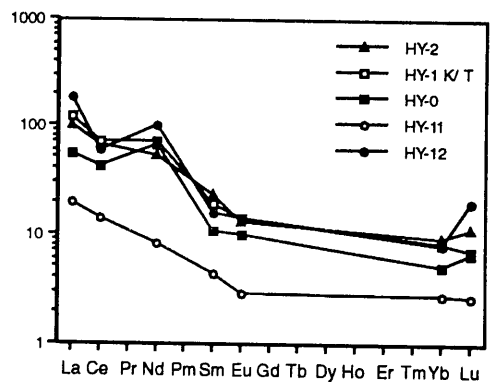
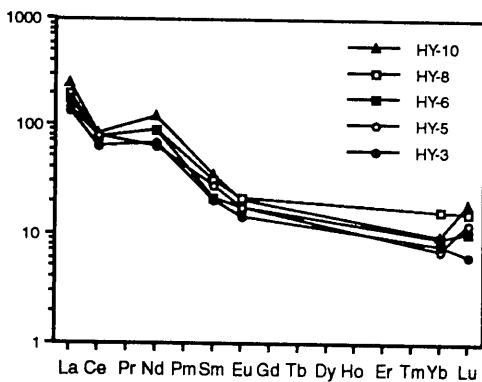
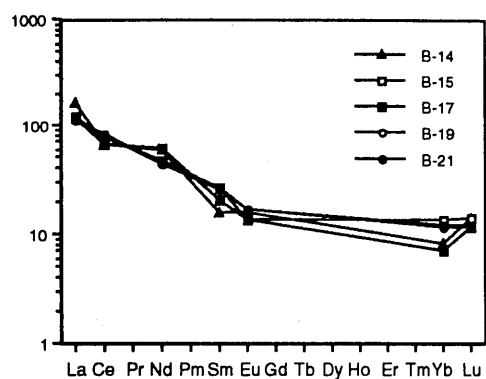
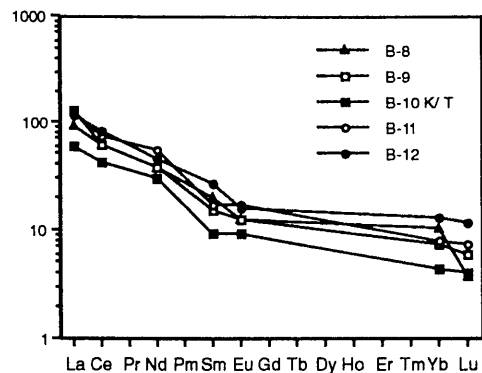
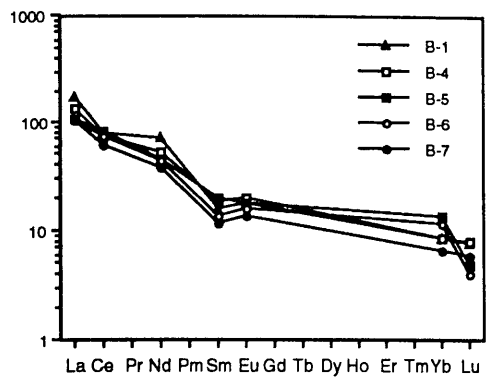


Fig. V.33. (continuación). Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Hendaya.

Muestras terciarias: HY-10, HY-8, HY-6, HY-5, HY-3, HY-2.

Muestras cretácicas: HY-0, HY-11, HY-12.



Muestras terciarias: B-1, B-4, B-5, B-6, B-7, B-8, B-9.

Muestras cretácicas: B-11, B-12, B-14, B-15, B-17, B-19, B-21.

Fig. V.33. (continuación). Normalización de REE a condritos (Anders y Ebihara, 1982) en la sección de Biarritz.

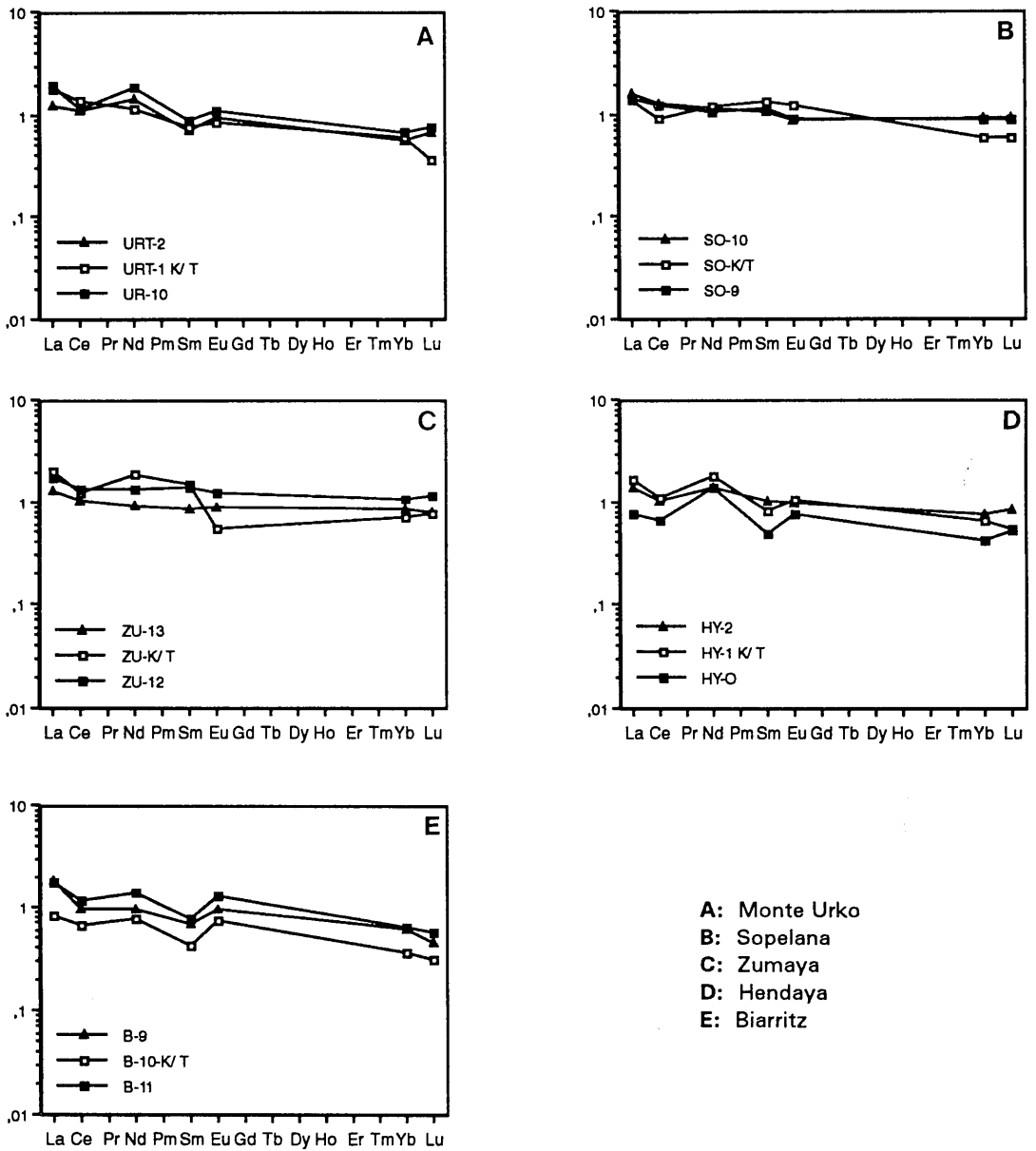


Fig. V.34. Normalización de REE a NASC (Haskin et al., 1968) en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Relación entre los diversos elementos químicos

El tratamiento estadístico de los datos -matrices de correlación y Análisis de Componente Principales (ACP)- ha contribuido también a diferenciar distintos comportamientos en los elementos analizados.

En las secciones de Agost y Caravaca, el comportamiento de los elementos es análogo. Los elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T muestran una buena correlación (Tablas V.9 y V.10), lo que sugiere mecanismos de enriquecimiento relacionados como una misma causa como origen de las anomalías. Estos mecanismos podrían ser los siguientes: de una parte las condiciones reductoras, incremento de la materia orgánica y existencia de una fuente anómalamente enriquecida en ciertos elementos como factores responsables de parte del enriquecimiento; y, de otra, un incremento importante de la alteración química continental.

En el ACP (Fig. V.35), el 90% de la varianza es explicada por los dos primeros componentes. El primero de ellos separa claramente el Mn de otros elementos, tanto de los claramente detríticos como de los que muestran una anomalía geoquímica en el límite K/T. El comportamiento del Mn frente a las condiciones de oxidación-reducción así como su procedencia, fundamentalmente relacionada con vulcanismo-hidrotermalismo submarino, explicarían este hecho.

En la sección de Agost se ha observado, además, una buena correlación entre elementos y minerales detríticos: Al_2O_3 - SiO_2 -Sc-Th-Zr-Ilita-caolinita con un coeficiente de correlación superior a 0.97.

El segundo componente separa un comportamiento esencialmente detrítico del de aquellos elementos ligados a fases neoformadas y enriquecidos en el límite K/T, como se observa en la Fig. V.35.

En la Cuenca Vasco-Cantábrica, los resultados difieren ligeramente de unas secciones a otras, aunque la separación del Mn del resto de los elementos sigue siendo clara (Tablas V.11 a V.15; Fig. V.36).

En Monte Urko (Fig. V.36) también los dos primeros componentes explican el 90% de la varianza. El primero separa al Mn del resto de elementos que se encuentran además en campos bastante próximos. Como se ha comentado anteriormente, la influencia detrítica ha podido enmascarar los posibles minerales neoformados (sulfuros, principalmente) sin que exista una diferenciación clara entre ambas.

En el resto de las secciones (Fig. V.36) se refleja también un comportamiento y origen diferentes para el Mn, en tanto que el resto de los elementos se encuentran en campos relativamente próximos. En Zumaya se produce una separación más neta entre los elementos enriquecidos en el límite K/T y, por otra parte, los filosilicatos, Al + K y Mg. Sin embargo, en Sopelana, Biarritz y Hendaya, donde por otra parte los enriquecimientos son menos significativos, este hecho no es apreciable.

Tabla V.9. Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Agust.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.32	1.00											
Cr	0.44	0.94	1.00										
Cu	0.36	0.98	0.94	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.54	0.84	0.96	0.85	1.00								
MnO	-0.24	-0.17	-0.27	-0.21	-0.26	1.00							
Ni	0.36	0.99	0.96	0.99	0.88	-0.21	1.00						
Pb	0.39	0.31	0.51	0.37	0.65	0.19	0.40	1.00					
Sb	0.27	0.99	0.91	0.98	0.80	-0.17	0.98	0.25	1.00				
TiO ₂	0.49	0.91	0.98	0.91	0.99	-0.28	0.94	0.57	0.87	1.00			
U	0.32	0.99	0.95	0.97	0.86	-0.18	0.99	0.38	0.98	0.93	1.00		
V	0.60	0.71	0.88	0.73	0.97	-0.24	0.77	0.79	0.65	0.93	0.75	1.00	
Zn	0.40	0.96	0.97	0.97	0.93	-0.17	0.99	0.49	0.95	0.97	0.98	0.83	1.00

Tabla V.10. Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Caravaca.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.43	1.00											
Cr	0.42	0.99	1.00										
Cu	0.42	1.00	1.00	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.53	0.97	0.97	0.97	1.00								
MnO	-0.62	-0.33	-0.32	-0.33	-0.34	1.00							
Ni	0.42	1.00	1.00	1.00	0.97	-0.24	1.00						
Pb	0.40	0.99	1.00	1.00	0.95	-0.31	1.00	1.00					
Sb	0.24	0.12	0.13	0.12	0.21	0.09	0.13	0.09	1.00				
TiO ₂	0.42	1.00	1.00	1.00	0.97	-0.33	1.00	0.99	0.13	1.00			
U	0.39	1.00	0.99	1.00	0.95	-0.31	1.00	1.00	0.10	1.00	1.00		
V	0.61	0.94	0.94	0.94	0.99	-0.40	0.94	0.91	0.27	0.94	0.91	1.00	
Zn	0.41	1.00	1.00	1.00	0.96	-0.34	1.00	1.00	0.11	1.00	1.00	0.93	1.00

Tabla V.11 Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Monte Urko.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.78	1.00											
Cr	0.88	0.93	1.00										
Cu	0.89	0.90	0.91	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.57	0.63	0.66	0.77	1.00								
MnO	0.21	0.37	0.34	0.43	0.41	1.00							
Ni	0.82	0.84	0.83	0.75	0.45	0.61	1.00						
Pb	0.86	0.94	0.96	0.93	0.71	0.31	0.76	1.00					
Sb	0.52	0.46	0.55	0.61	0.54	-0.11	0.32	0.60	1.00				
TiO ₂	0.89	0.87	0.98	0.89	0.69	0.30	0.80	0.94	0.53	1.00			
U	0.86	0.76	0.84	0.71	0.42	0.20	0.83	0.77	0.17	0.88	1.00		
V	0.91	0.86	0.96	0.94	0.71	0.32	0.78	0.94	0.60	0.98	0.83	1.00	
Zn	0.69	0.65	0.64	0.83	0.75	0.30	0.72	0.62	0.44	0.66	0.51	0.73	1.00

Tabla V.12 Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Sopelana.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.69	1.00											
Cr	0.50	0.92	1.00										
Cu	0.28	0.07	0.14	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.84	0.73	0.68	0.10	1.00								
MnO	-0.24	-0.07	-0.07	-0.43	-0.07	1.00							
Ni	0.80	0.89	0.83	0.10	0.90	-0.19	1.00						
Pb	0.28	0.72	0.84	0.21	0.43	-0.45	0.65	1.00					
Sb	0.96	0.67	0.53	0.29	0.91	-0.26	0.81	0.35	1.00				
TiO ₂	0.65	0.91	0.95	0.11	0.86	-0.09	0.94	0.75	0.70	1.00			
U	0.46	0.91	0.97	0.09	0.60	-0.10	0.77	0.87	0.49	0.89	1.00		
V	0.11	0.05	-0.14	-0.69	0.01	0.05	0.01	-0.12	0.06	-0.11	-0.03	1.00	
Zn	0.66	0.85	0.90	0.08	0.86	-0.19	0.95	0.75	0.73	0.97	0.83	-0.05	1.00

Tabla V.13 Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Zumaya.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	1.00	1.00											
Cr	1.00	0.99	1.00										
Cu	1.00	0.99	0.99	1.00									
Fe ₂ O ₃	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00								
MnO	-0.80	-0.79	-0.85	-0.80	-0.83	1.00							
Ni	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	-0.81	1.00						
Pb	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	-0.80	1.00	1.00					
Sb	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	-0.80	1.00	1.00	1.00				
TiO ₂	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	-0.85	0.99	0.99	1.00	1.00			
U	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	-0.81	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00		
V	-0.56	-0.54	-0.46	-0.58	-0.53	0.05	-0.56	-0.58	-0.56	-0.45	-0.55	1.00	
Zn	-0.61	-0.60	-0.54	-0.61	-0.55	-0.18	-0.60	-0.61	-0.61	-0.51	-0.59	0.83	1.00

Tabla V.14 Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Hendaya.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.46	1.00											
Cr	0.02	0.51	1.00										
Cu	1.00	0.46	0.02	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.19	0.06	-0.39	0.18	1.00								
MnO	-0.52	-0.02	-0.45	0.16	1.00	1.00							
Ni	-0.06	0.36	0.91	-0.06	-0.11	-0.29	1.00						
Pb	0.41	0.18	-0.27	0.41	0.42	-0.62	-0.31	1.00					
Sb	0.51	0.65	0.70	0.51	0.01	-0.42	0.74	0.03	1.00				
TiO ₂	-0.37	0.33	0.79	-0.36	-0.47	-0.23	0.64	-0.37	0.20	1.00			
U	0.34	0.54	0.57	0.34	-0.12	-0.13	0.54	-0.50	0.57	0.26	1.00		
V	-0.36	0.31	0.74	-0.36	-0.61	-0.17	0.50	-0.33	0.09	0.96	0.23	1.00	
Zn	1.00	0.46	0.02	1.00	0.18	-0.52	-0.06	0.41	0.51	-0.37	0.34	-0.36	1.00

Tabla V.15 Correlación de los diversos elementos anómalamente enriquecidos en el límite K/T en la sección de Biarritz.

	As	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O ₃	MnO	Ni	Pb	Sb	TiO ₂	U	V	Zn
As	1.00												
Co	0.72	1.00											
Cr	0.88	0.94	1.00										
Cu	0.73	0.96	0.92	1.00									
Fe ₂ O ₃	0.89	0.84	0.90	0.78	1.00								
MnO	-0.42	-0.44	-0.54	-0.46	-0.52	1.00							
Ni	0.83	0.95	0.95	0.92	0.96	-0.55	1.00						
Pb	-0.21	-0.35	-0.28	-0.26	-0.37	-0.39	-0.33	1.00					
Sb	0.89	0.88	0.97	0.88	0.83	-0.45	0.88	-0.22	1.00				
TiO ₂	0.88	0.93	0.98	0.92	0.95	-0.52	0.97	-0.38	0.92	1.00			
U	0.56	0.80	0.77	0.75	0.80	-0.46	0.81	-0.53	0.63	0.83	1.00		
V	0.81	0.93	0.96	0.92	0.93	-0.65	0.97	-0.27	0.88	0.98	0.85	1.00	
Zn	0.84	0.67	0.77	0.65	0.93	-0.66	0.86	0.19	0.68	0.84	0.72	0.85	1.00

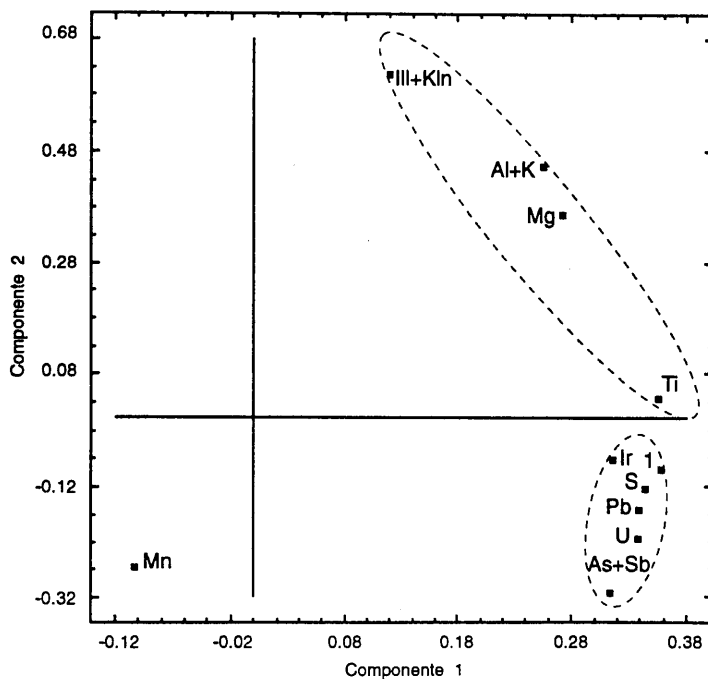


Fig. V.35. Diagrama ACP de las muestras de las secciones de las Cordilleras Béticas.
 Ill: illita; Kln: caolinita; S: esmectitas.

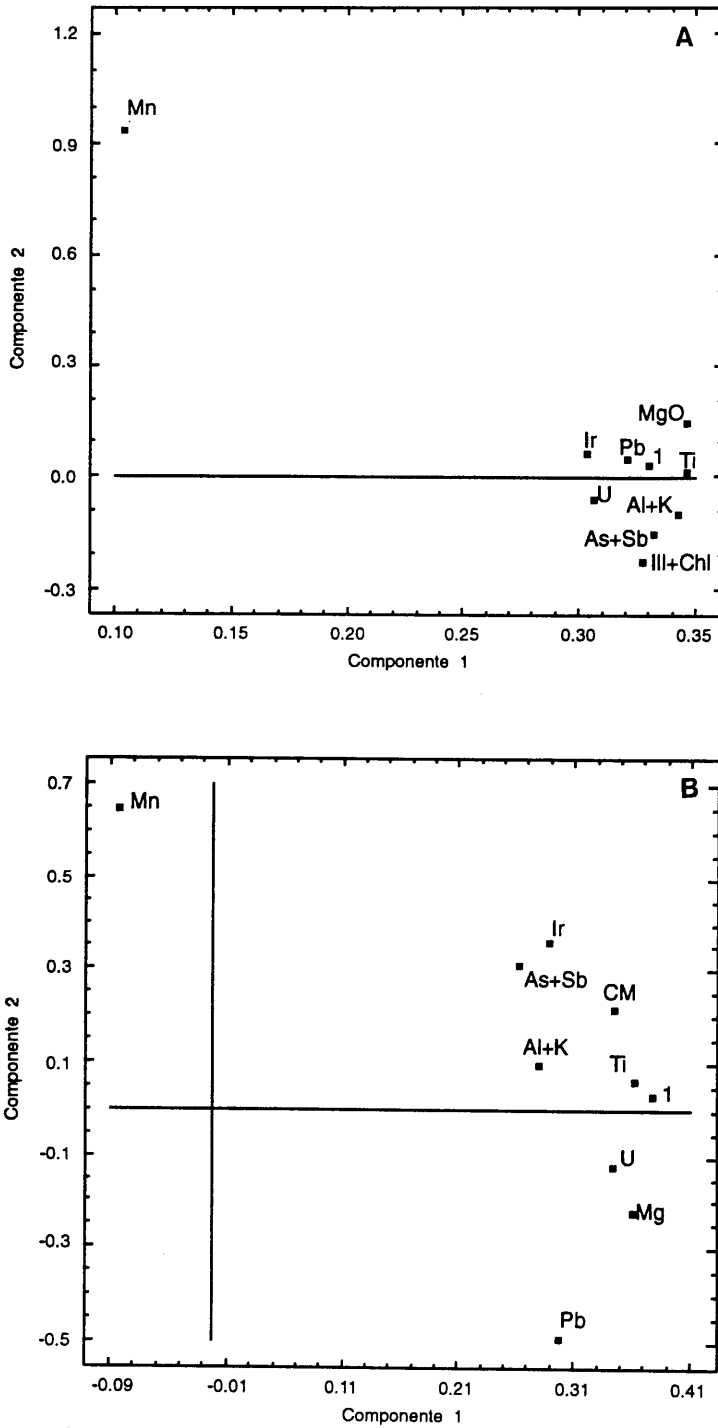


Fig. V.36. Diagramas ACP de las muestras de las secciones de Monte Urko (A) y Sopelana (B). Ill: ilita; Chl: clorita; CM: minerales de la arcilla.

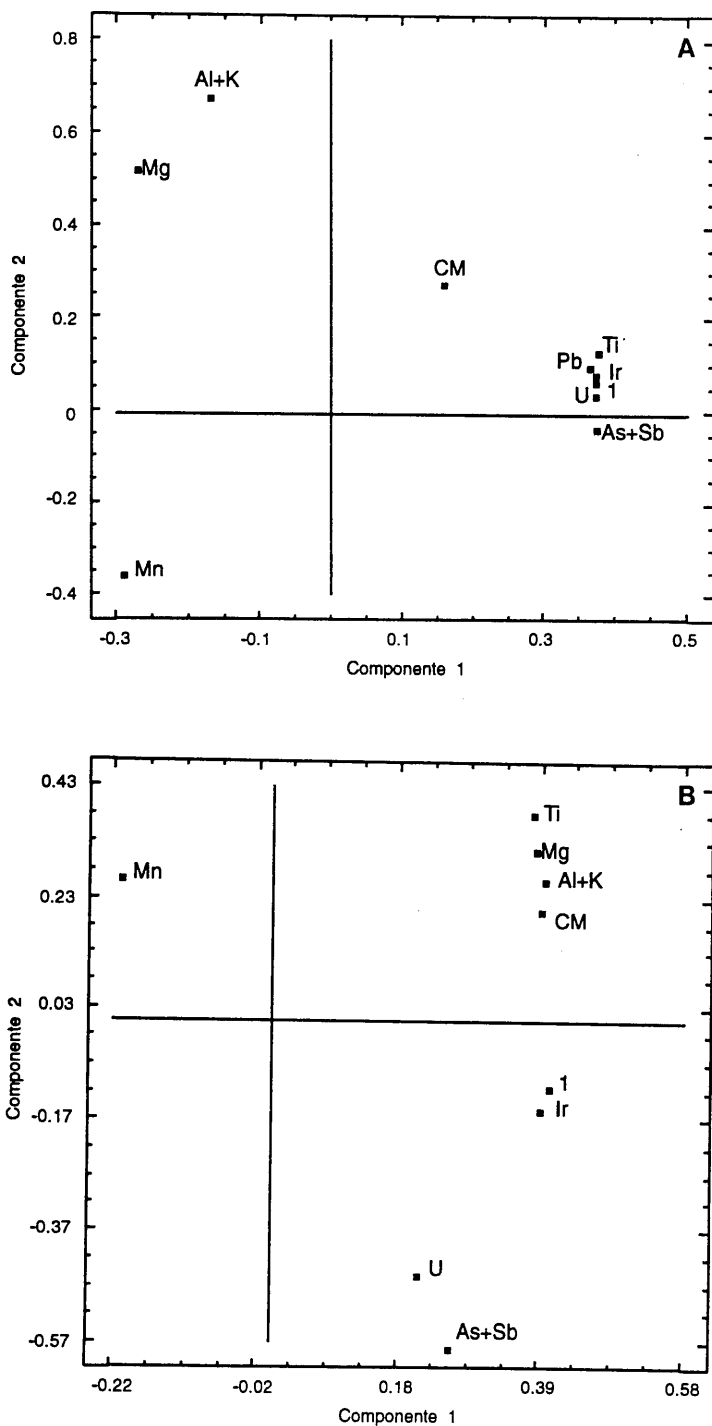


Fig. V.36 (continuación). Diagramas ACP de las muestras de las secciones de Zumaya (A) y Hendaya (B). CM: minerales de la arcilla.

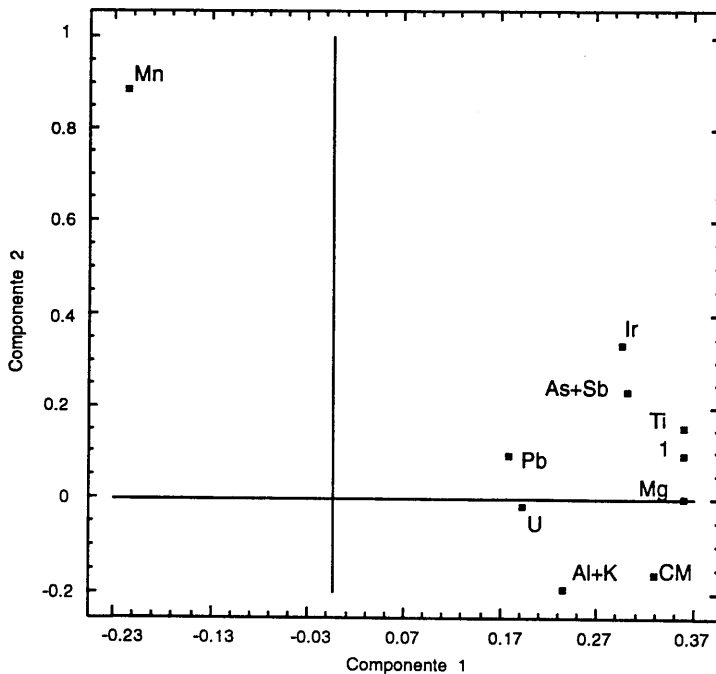


Fig. V.36 (continuación). Diagrama ACP de las muestras de la sección de Biarritz.
CM: minerales de la arcilla.

Como conclusiones se pueden destacar:

1. Desde el punto de vista de la geoquímica de los elementos mayoritarios y trazas, el tránsito K/T está caracterizado por un marcado incremento en Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb y U con contenidos, en muchos casos, muy superiores a los que cabría esperar en cualquier tipo de roca sedimentaria. En las secciones de las Cordilleras Béticas es patente la disminución del contenido en Mn y en REE en el nivel K/T. En la Cuenca Vasco-Cantábrica estos elementos no presentan comportamiento diferente al de las muestras cretácicas y terciarias.
2. Las secciones de Agost y Caravaca constituyen, también desde el punto de vista geoquímico, dos de los registros mejor conservados del evento del límite K/T.

3. Una fuente volcánica como origen de estas anomalías debe ser considerada como una contribución de menor entidad, ya que la magnitud e intensidad del vulcanismo del Deccan, sincrónico con el límite K/T, parecen poco adecuadas para explicar una anomalía de carácter puntual y unas concentraciones en determinados elementos que no se observan en productos de alteración volcánicos.
4. Las condiciones extremadamente reductoras, creadas tras la extinción de la mayor parte de la fauna marina al final del Cretácico, así como la acumulación de materia orgánica han podido favorecer la concentración de determinados elementos (Fe, V, Cr, Co, Cu, Zn, As, Sb). Sin embargo, en sedimentos anóxicos ricos en materia orgánica no se han detectado anomalías geoquímicas tan elevadas como las del K/T.
5. La presencia de elevados contenidos en Ni, Co o Cr podría sugerir una contaminación extraterrestre. No obstante, este hecho aisladamente no es una prueba a favor de un impacto pues los contenidos de la fuente original han podido ser severamente modificados por las condiciones de depósito. Sin embargo, la asociación con la anomalía en PGE y la presencia de esférulas pueden apoyar conjuntamente esta hipótesis.
6. Los elementos anómalamente enriquecidos (Fe, Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn o Sb) presentan, en general, una buena correlación entre ellos, lo que sugiere mecanismos similares de enriquecimiento.

V.3.2. LOS ELEMENTOS TRAZA EN CARBONATOS

En relación a la geoquímica de carbonatos, tradicionalmente se ha considerado que los procesos diagenéticos habrían perturbado el registro geoquímico original. Sin embargo, si bien los carbonatos nerfíticos están en un medio diagenético muy diferente de su medio original, debido a la influencia de aguas continentales, los carbonatos pelágicos se encuentran en un medio semejante al de su génesis, ya que, en general, las aguas intersticiales tienen una salinidad muy próxima a la del mar. Este hecho hace que experimenten tan sólo ligeras transformaciones y puedan reflejar las condiciones físico-químicas del océano. Por ello los elementos traza en los carbonatos tienen un uso potencial como indicadores paleoceanográficos (Renard, 1985, 1986).

La concentración de los distintos elementos químicos en el agua del mar está generalmente alejada de la saturación salvo los casos del Ca, Ba y Mn que precipitan como carbonatos, sulfatos y óxidos respectivamente. Otros elementos, en cambio, se pueden concentrar debido a la coprecipitación con el calcio, adsorción en la superficie del cristal u oclusión en el interior del mismo.

La incorporación de un elemento (A) en el carbonato viene controlada por la ecuación de Holland et al. (1963):

$$(A/Ca)_{\text{cristal}} = K_A (A/Ca)_{\text{agua del mar}}$$

Donde K es el coeficiente de distribución. Este coeficiente puede sufrir variaciones en función de diversos factores:

- **Naturaleza mineralógica del carbonato.** Así, K_{Sr} aragonito = 1, K_{Sr} calcita Mg = 0.09, K_{Sr} dolomita = 0.07; para el Mg K_{Mg} aragonito = 0.002, K_{Mg} calcita = 0.028, K_{Mg} calcita Mg = 0.055. La comparación, por tanto, de los contenidos en elementos traza en carbonatos es sólo válida cuando se comparan fases minerales idénticas.

- **Velocidad de precipitación.** Los valores del coeficiente de distribución dependen también de este factor (Lorens, 1981). En este sentido Carpenter y Lohmann (1992) han puesto de manifiesto experimentalmente que la calcita biogénica contiene más Sr que la de origen inorgánico debido a que la velocidad de precipitación es cinco veces superior en aquélla. El elevado contenido en Sr en los carbonatos orgánicos se debe, por tanto, a las altas velocidades de precipitación durante la formación de los caparzones de los organismos marinos.

En cambio, la cantidad de Mn que coprecipita con la calcita disminuye al aumentar la velocidad de precipitación según Lorens (1981), Pingitore et al. (1988), Mucci (1988). Drumgoole y Walter (1990) también han mostrado que los coeficientes de distribución del Fe y del Mn son menores al aumentar la velocidad de precipitación.

- **Efecto vital:** Los elementos traza de la fase carbonatada son también susceptibles de presentar un fraccionamiento biológico que puede alcanzar una importancia considerable en algunos casos. Ciertos moluscos de agua dulce presentan fraccionamientos importantes. Sin

embargo, en medios pelágicos este efecto es menos significativo por lo que no resta validez a las consideraciones que puedan hacerse sobre las condiciones físico-químicas del medio.

- **Temperatura.** Téngase en cuenta, por ejemplo, que K_{Sr} aragonito varía desde 1.17 ± 0.04 a 16°C hasta 0.08 ± 0.03 a 100°C , y K_{Sr} calcita lo hace desde 0.11 ± 0.02 a 30°C hasta 0.07 ± 0.04 a 95°C (Renard, 1986). Se ha comprobado también que comparando determinadas especies de foraminíferos de aguas cálidas y de aguas frías, las pertenecientes a aquéllas son más ricas en Sr y en Mg (Cronblad y Malmgren, 1981). Las fluctuaciones de temperatura en un medio sedimentario concreto en el momento del depósito no son muy importantes, por lo que este factor tiene una influencia restringida.

En general, todos estos factores no afectan significativamente a las consideraciones paleoambientales que puedan deducirse a partir del contenido en elementos traza en los carbonatos pelágicos ya que se trata siempre de una misma especie mineral, la calcita, dado que los organismos pelágicos -foraminíferos y nannoplancton- producen esencialmente calcita de bajo contenido en Mg, como ya se ha mencionado en el Apartado de "Mineralogía de la muestra total" en esta Tesis.

En el caso del límite Cretácico-Terciario, momento en el que se produjo una de las crisis químicas del océano más importantes de la historia de la Tierra, los cambios paleoceanográficos han debido permanecer reflejados, por tanto, en la composición de los carbonatos pelágicos.

En las Fig. V.37 a V.41 se muestran las variaciones en los contenidos en elementos traza de los carbonatos en las secuencias estudiadas. Con objeto de comparar las distintas secciones se ha representado el mismo intervalo para todas ellas, excepto en la de Sopelana donde éste ha sido mayor pues se disponía de un intervalo analizado considerablemente más amplio que en el resto de los casos.

a) Variaciones del contenido en Sr.

El comportamiento geoquímico del Sr es bastante próximo al del Ca, por lo que en la precipitación de carbonatos marinos se puede producir una considerable sustitución del Ca por el Sr, que puede llegar a alcanzar concentraciones considerables.

Durante los procesos diagenéticos la recristalización de la calcita conlleva la expulsión del Sr (e. g. Magaritz, 1974; Scholle, 1977; Veizer, 1977; Renard, 1979; Baker et al., 1982). Sin embargo, los contenidos en este elemento presentan una evolución temporal que no es explicable solamente en términos de diagénesis, sino también en función de cambios paleoceanográficos. Renard (1985) ha elaborado una curva de evolución de los contenidos en Sr para los últimos 140 ma, en la que se observa una disminución en el límite K/T. En las secciones estudiadas en esta Tesis, a pesar de que por el momento se dispone sólo del análisis de las muestras más próximas al límite K/T, es patente también una evolución similar.

En las secciones de Agost y Caravaca los contenidos en Sr en las muestras cretácicas son relativamente análogos y se mantienen en torno a 900-1200 ppm (Tablas IV.47 y IV. 48). El tránsito K/T viene marcado en estas secciones, sin embargo, por un brusco incremento en Sr, que no parece deberse a un aumento real del Sr en la calcita sino a una contaminación

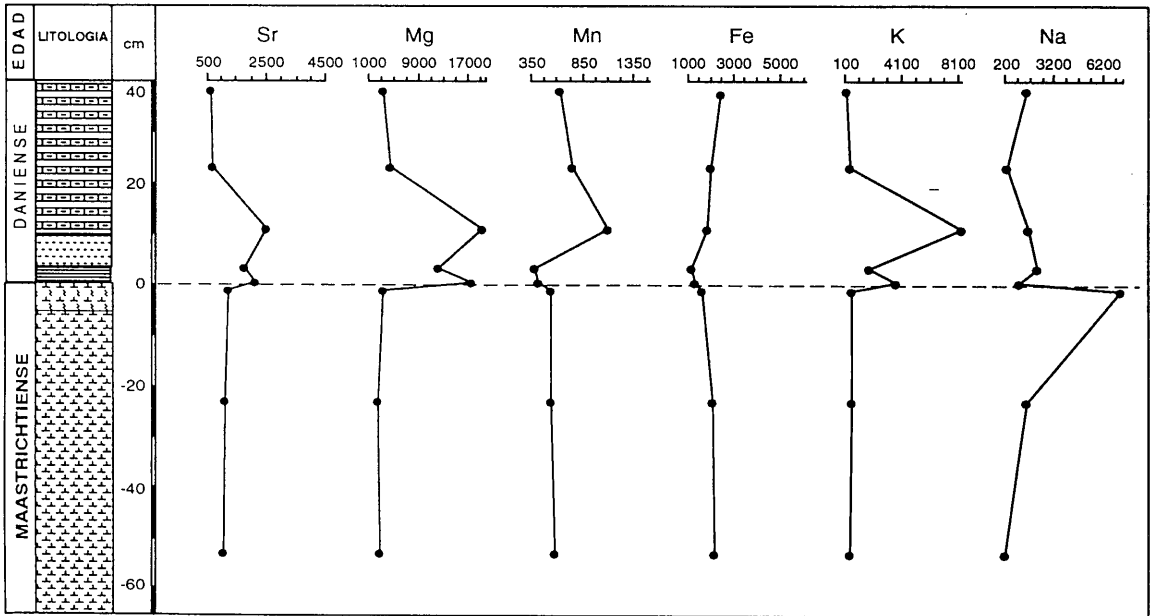


Fig. V.37. Geoquímica de los carbonatos en la sección de Agost (resultados expresados en ppm).

por otros minerales. En estos mismos niveles se han detectado trazas de celestina y, aunque éste es un mineral que difícilmente contaminaría la disolución carbonatada analizada por su resistencia al ataque ácido realizado, sí indica que se alcanzaron concentraciones elevadas de Sr durante los procesos de diagénesis temprana en los que pudo formarse la celestina. Por ello el Sr pudo precipitar también en fases más soluble como la estroncianita o incluso pudo adsorberse sobre minerales de la arcilla. De hecho este enriquecimiento se produce en las muestras en las que el porcentaje de residuos insolubles es mayor (Tablas IV.47 y IV.48). Todo ello hace suponer que estos valores, por otro lado muy elevados para lo que cabría esperar en la calcita, se deben a una contaminación por otras fases minerales. Por encima de estos niveles (A-6 a A-9 y CA-5 a CA-8), donde las muestras presentan ya un elevado contenido en carbonatos, lo que hace que el análisis sea más fiable, los valores obtenidos, en torno a 600-700 ppm, confirman el descenso del contenido en Sr que se observa a escala global.

En las secciones de la cuenca Vasco-Cantábrica se ha observado una evolución del contenido en Sr que también muestra un descenso en los niveles danienses (Tablas IV.49 a IV.51; Fig. V.39 a V.41). En ningún caso se han detectado valores anómalos que sugieran una contaminación de Sr no procedente de la calcita.

Comparando las curvas de evolución del contenido en Sr obtenidas en esta Tesis con las de Biarritz (Delacotte, 1982), Hendaya (Hadji, 1986), Gubbio y DSDP 516F (Renard et al., 1982) o El Kef (Richebois, 1990) la tendencia es similar. Se produce, en todos los casos, una disminución en la concentración de Sr en los niveles danienses, lo que sugiere un fenómeno de carácter global como explicación a este hecho.

Según Renard (1985, 1986) las fluctuaciones del contenido en Sr se traducen en cambios de la relación Sr/Ca del agua del mar. Esta relación varía esencialmente en función del aporte de Ca al océano, como consecuencia de las diferencias en la actividad hidrotermal a nivel de las dorsales las cuales constituyen una fuente imponente de Ca. Las variaciones en la sedimentación aragonítica juegan también un papel importante. Las diferencias en el K_{Sr} para el aragonito y la calcita indican que los períodos con una intensa sedimentación aragonítica reduzcan la relación Sr/Ca en el agua del mar, ya que el Sr quedaría retenido en los sedimentos aragoníticos.

La disminución en el contenido en Sr podría ser, por tanto, una consecuencia del desarrollo de amplias plataformas en el Daniense en las que pudo producirse una activa sedimentación aragonítica.

b) Variaciones del contenido en Mg.

El Mg es otro de los cationes que suele sustituir al Ca en los carbonatos pelágicos. Sin embargo, la evolución del contenido en Mg es más compleja que la del Sr puesto que los resultados obtenidos pueden estar fuertemente modificados por la presencia de trazas de dolomita y por el lavado de la fracción insoluble, dado que el Mg puede estar adsorbido sobre las partículas arcillosas. Su significado es mayor cuando se consideran rocas carbonatadas compuestas exclusivamente de calcita.

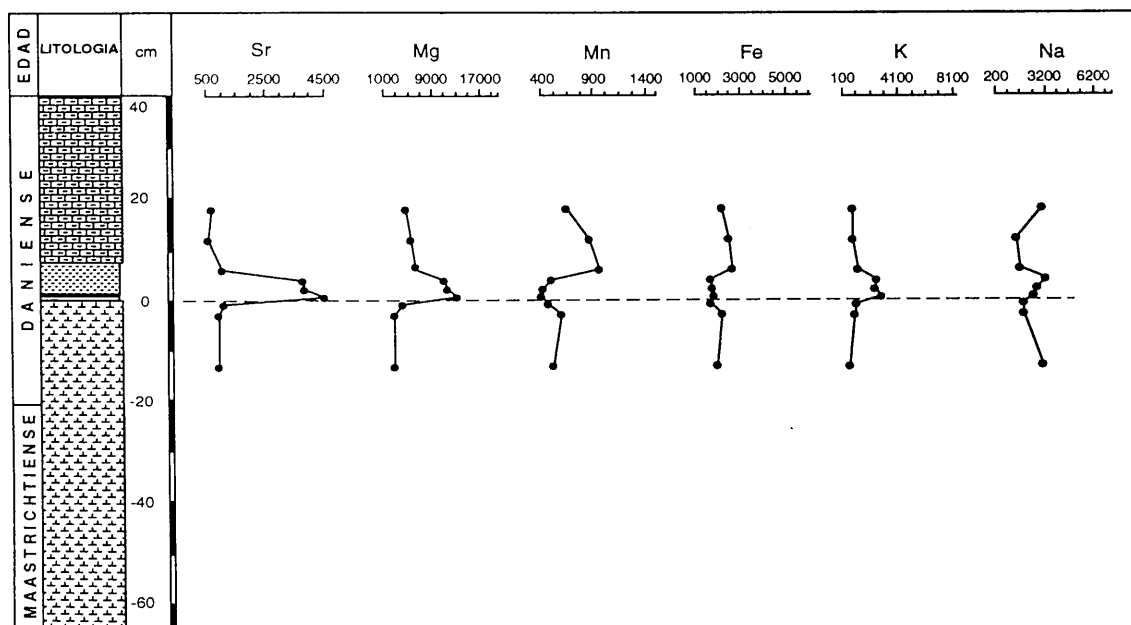


Fig. V.38. Geoquímica de los carbonatos en la sección de Caravaca (resultados expresados en ppm).

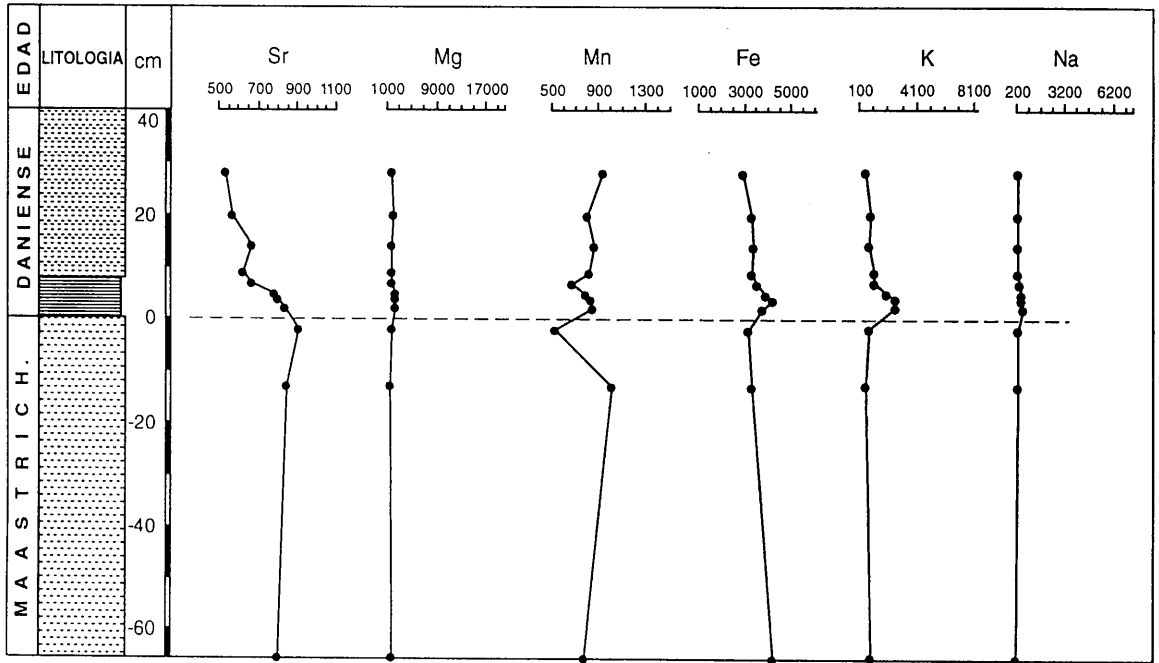


Fig. V.39. Geoquímica de los carbonatos en la sección de Monte Urko (resultados expresados en ppm).

Salvando los posibles problemas analíticos mencionados, Renard (1985, 1986) propone también una curva de evolución del contenido en Mg en función de la edad de los sedimentos.

La existencia de períodos de intensa actividad hidrotermal ha jugado un papel importante en el contenido en Mg en el océano, reflejado en un consumo de Mg y un aporte de Ca.

La interacción del agua oceánica con los basaltos submarinos da lugar a la alteración de los componentes primarios de las rocas basálticas, quedando el Mg retenido en las fases de alteración (Wolery y Sleep, 1976; Edmont et al., 1979; Berner et al., 1983). En estas condiciones, la cantidad de Mg retenido es, además, equivalente a la de Ca liberado (Bischoff y Dickson, 1975; Mottl y Holland, 1978).

En las secciones estudiadas, considerando la misma escala para el contenido en Mg (Fig. V.37 a V.41) se observa que los contenidos en Mg son relativamente análogos, con un ligero incremento en el Terciario en Sopelana y Monte Urko que puede ser debido, en parte, al lavado de la fracción insoluble o realmente a un cambio en el contenido en Mg del agua del mar. En las otras secciones -Zumaya, Caravaca y Agost- se produce un incremento brusco en el contenido en Mg al atravesar el límite K/T. Además de al lavado de la fracción insoluble, este hecho se debe a un cambio en la composición mineralógica ya que mientras

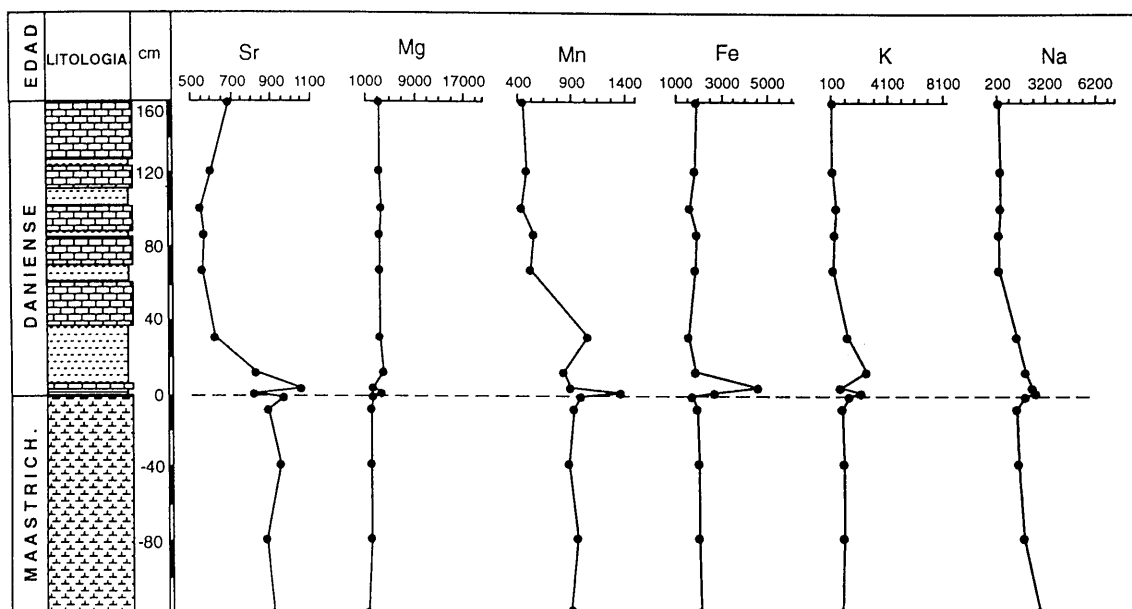


Fig. V.40. Geoquímica de los carbonatos en la sección de Sopelana (resultados expresados en ppm).

que en los niveles cretácicos y terciarios más alejados del K/T no se han detectado trazas de dolomita, en los primeros niveles danienses existe dolomita, cuyo origen se relaciona con los proceso de diagenésis temprana del sedimento. En este caso el Mg no tiene valor como indicador de las condiciones de depósito.

Si exceptuamos los casos en los que se ha producido este tipo de contaminación, el Mg presenta, en general, un comportamiento inverso al del Sr, con un ligero aumento en los niveles terciarios, observado también en otras secciones del límite K/T (en la de Biarritz, Delacotte, 1982). En estos casos, es decir en las secciones de Sopelana, Monte Urko y Biarritz, este hecho sí se relacionaría, por tanto, con cambios paleoceanográficos y podría sugerir una disminución en la actividad hidrotermal.

c) Variaciones del contenido en Mn

Los aportes solubles de Mn al océano se deben fundamentalmente al detritismo continental y al vulcanismo submarino-hidrotermalismo, siendo esta última fuente la más importante (Lyle, 1976; Klinkhammer, 1980; Adrianazy y Renard, 1984).

Dado que la contribución de Mn por parte de las fases no carbonatadas (óxidos) puede ser importante durante el ataque ácido de las muestras, las concentraciones obtenidas van a ser función de las condiciones de oxidación-reducción en las que precipitara la calcita.

- En medios oxidantes precipita MnO_2 , por lo que la muestra analizada presentaría un contenido elevado en Mn ya que el óxido se solubiliza al mismo tiempo que la calcita (Renard et al., 1979).
- En medios reductores el Mn^{2+} precipita con el Ca, obteniéndose en los análisis bajas concentraciones de Mn.

Puesto que la concentración de Mn depende, por tanto, del volumen de aportes y de las condiciones de oxidación-reducción, la paleoprofundidad y la paleodistancia a la dorsal son factores que influyen, por tanto, en la concentración de Mn en los carbonatos (Renard y Letolle, 1983).

La paleoprofundidad influye en el sentido de que una disolución creciente de los carbonatos en profundidad puede provocar un incremento en la concentración relativa de óxidos de Mn en el sedimento. Por otro lado, desempeña también un papel esencial en el control de las condiciones de oxigenación del medio. La paleodistancia a la dorsal es también importante puesto que un enriquecimiento considerable en Mn es detectable hasta unos 1500-2000 km de ella (Lyle, 1976).

Teniendo en cuenta, pues, que el vulcanismo-hidrotermalismo submarino es la fuente principal de Mn, el descenso de la actividad volcánica-hidrotermal podría provocar una

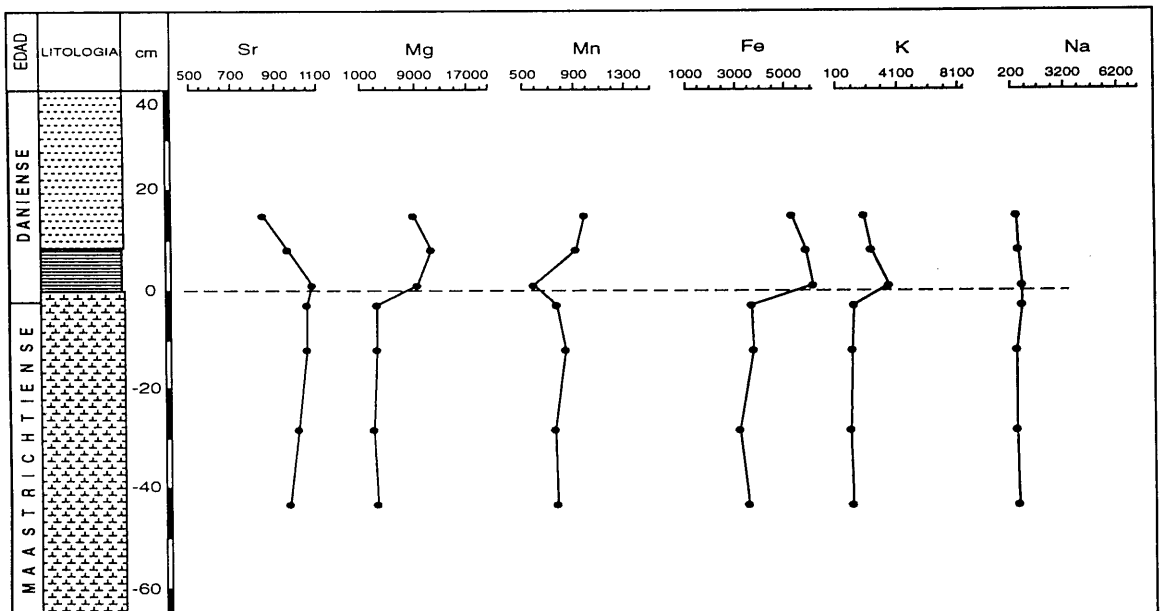


Fig. V.41. Geoquímica de los carbonatos en la sección de Zumaya (resultados expresados en ppm).

disminución del contenido en este elemento. En la sección de Biarritz, Delacotte (1982) interpreta que las variaciones en Mn se pueden deber al cese de un hidrotermalismo débil que existiría en relación con la zona transformante nord-pirenaica, o incluso a una disminución en el lavado de rocas que podían haber aportado este elemento.

En las secciones estudiadas en esta Tesis los datos obtenidos (Tablas IV. 47 a IV.51) muestran que en Agost, Caravaca y Zumaya se produce una disminución del contenido en Mn al atravesar el límite K/T (Fig. V.37, V.38 y V.41), la cual ha sido también puesta de manifiesto en la sección de Biarritz por Delacotte (1982). Este descenso puede tener como primera explicación el cambio a las condiciones altamente reductoras creadas por la oxidación de la materia orgánica acumulada tras la extinción de la mayor parte de la fauna marina al final del Cretácico en las que el Mn sería esencialmente soluble. Con el retorno progresivo a las condiciones originales aumentarían nuevamente los contenidos en este elemento. La disminución del contenido en Mn puede también deberse, en parte, a una disminución del aporte de Mn al océano.

En Monte Urko y Sopelana las condiciones fueron presumiblemente similares. Sin embargo, en estas secciones se ha detectado un aumento del contenido en Mn por encima del límite K/T (Fig. V.39 y V.40) el cual puede relacionarse, en principio, con un efecto de alteración postdeposicional. De hecho el estudio mediante TEM en muestras de la sección de Monte Urko revela la existencia de abundantes óxidos de Mn; además, en la muestra del propio límite y en las situadas inmediatamente por encima de éste se observan, incluso en muestra de mano, dendritas de óxidos de Mn por lo que los contenidos no parecen tener conexión con las condiciones del medio de depósito.

d) Variaciones del contenido en Fe.

Los aportes solubles de Fe al océano se deben, como en el caso del Mn, a detritismo continental y a vulcanismo-hidrotermalismo submarinos. Sin embargo, en el caso del Fe el detritismo juega un papel más importante.

El contenido en Fe de los carbonatos pelágicos puede aportar información sobre el medio de depósito. En las secciones de Agost y Caravaca el comportamiento del Fe es similar al del Mn; por encima del límite K/T se produce también una disminución de su contenido. No obstante, existen ligeras diferencias entre ambas secciones. Así, mientras que en Caravaca la correlación del Fe y el Mn es alta ($r=0.93$ para 9 muestras) y la del Fe con el residuo insoluble es baja ($r=0.57$), en la sección de Agost Fe y Mn muestran peor correlación ($r=0.41$ para 8 muestras) y, en cambio, el Fe se correlaciona mejor con el porcentaje de insolubles ($r=0.74$). Desde el punto de vista paleogeográfico la sección de Agost se situaría más próxima a áreas emergidas, por lo que cabe esperar mayor influencia del detritismo continental.

Como se ha comentado anteriormente para el Mn, la influencia de las condiciones de oxidación-reducción ha podido tener también una importancia considerable.

En las secciones de la cuenca Vasco-cantábrica se ha observado, en general, una tendencia a la disminución de los contenidos en Fe en el Daniense excepto en Zumaya donde la influencia detrítica ha podido causar este aumento. En Biarritz, en el límite K/T se produce

un ligero incremento en Fe que Delacotte (1982) relaciona con el lavado de la fase insoluble, por encima del cual existe una tendencia al descenso del contenido en este elemento interpretado por este autor en el mismo sentido que el descenso del contenido en Mn.

e) Variaciones del contenido en Na y K.

Las características químicas de estos elementos no permiten que puedan entrar en la red de la calcita sustituyendo al Ca. Sin embargo, pueden encontrarse ocluidos en el interior de los cristales de calcita o adsorbidos en su superficie.

Los contenidos en Na presentan fluctuaciones que no siempre se relacionan con los cambios producidos en el límite K/T. En Agost y Caravaca los máximos de concentración no se obtienen en la base del Terciario, por lo que no parece que sea el lavado de la fracción insoluble el responsable de los cambios en su concentración.

En las secciones estudiadas en la cuenca Vasco-Cantábrica no se producen variaciones considerables para el intervalo muestrado en relación con Agost y Caravaca, aunque siempre se detecta un ligero incremento por encima del límite K/T.

En medios de plataforma las diferencias del contenido en Na podrían relacionarse con la paleosalinidad del medio según Land y Hoops (1973) y Veizer et al. (1978); sin embargo, en medios pelágicos esta explicación no parece aplicable. En la sección de Biarritz, Delacotte (1982) considera que la influencia de aguas continentales, pobres en Na, puede ser una explicación a los bajos contenidos en Na de algunas muestras. Como explicación al descenso en Na que este autor observa al final del Maastrichtiense se puede invocar un fenómeno oceánico mundial como es el aporte de aguas del Artico al final del Cretácico en opinión de Gardner y Keany (1978).

En el caso de las secciones estudiadas los cambios del contenido en Na no se correlacionan con los de otros elementos por lo que una explicación de carácter global no parece aplicable. Los procesos de alteración postdeposicional como el lavado por aguas dulces continentales o incluso el aporte de Na, en otros casos, por fluidos ricos en Na parecen ser la causa más probable de las fluctuaciones observadas en Agost y Caravaca. Por el contrario, el ligero incremento en Na por encima del límite en las secciones de la cuenca Vasco-Cantábrica es posible que tenga relación con un cambio en la salinidad.

El K, en cambio, sí presenta variaciones análogas en las diversas secciones e incluso comparables a las detectadas por Delacotte (1982) en la sección de Biarritz. Por encima del límite K/T se produce un incremento brusco de la concentración en este elemento. Este aumento, precisamente en los niveles en los que la fracción insoluble es mayor, sugiere que el lavado de dicha fracción podría ser responsable de este aumento, lo que invalida cualquier tipo de consideración paleoambiental.

f) Variación del contenido en Ni, Cr y Zn.

Las concentraciones de estos elementos en sedimentos son generalmente más elevadas en áreas próximas a zonas de acreción oceánica. En la fase carbonatada éstos no suelen alcanzar concentraciones muy altas (Tablas IV.47 a IV.51). Renard y Blanc (1972)

calculó el coeficiente de incorporación del Ni en la calcita ($K=0.31$), según el cual se pueden esperar concentraciones de tan sólo 2 ppm para los carbonatos marinos.

En el caso de las secciones estudiadas en esta Tesis existe un incremento en la concentración de estos elementos por encima del límite K/T coincidiendo igualmente con el mayor porcentaje de residuos insolubles, por lo que el lavado de esta fracción parece ser también una explicación satisfactoria. Sin embargo, por encima del límite, aún con contenidos en carbonato similares, las concentraciones se mantienen más elevadas que en las muestras cretácicas lo que puede sugerir también que la precipitación se produjo en un medio particularmente rico en estos elementos. Este hecho es más patente en el caso del Zn que en todas las secciones estudiadas muestra concentraciones muy elevadas en el Terciario.

Como *conclusiones* puede decirse que:

1. Las fluctuaciones del contenido en elementos traza en la fase carbonatada recogen las variaciones producidas en el medio de depósito durante el intervalo del final del Cretácico y comienzo del Terciario.
2. La disminución del contenido en Fe y Mn por encima del límite K/T en las secciones de Agost y Caravaca puede ser la consecuencia de un cambio de oxigenación en el medio, aunque no se puede descartar la disminución de la actividad a nivel de las dorsales.
3. El contenido en Sr también disminuye en los niveles terciarios, lo que sugiere que podría existir cierta influencia de la sedimentación aragonítica de las plataformas desarrolladas al inicio del Daniense.
4. El contenido en Mg, salvo los casos en los que se produce una contaminación por dolomita y un aporte por la fracción insoluble, parece también aumentar en el Terciario, lo que podría tener una significación global probablemente en relación con una disminución de la actividad hidrotermal.
5. Otros elementos traza como Na o K no ofrecen información sobre el medio de depósito pues el aporte debido al residuo insoluble de la muestra, en el caso del K es importante; en el caso del Na las fluctuaciones no parecen relacionarse tampoco con los cambios en el límite K/T.
6. Cr, Ni y Zn muestran contenidos elevados por encima del límite K/T. Aunque no se descarta una influencia de la fracción insoluble, el hecho de que muestras terciarias, con un porcentaje en carbonatos similar a las cretácicas, presenten un mayor contenido en esos elementos sugiere, además, que el carbonato pudo precipitar en un medio rico en los mismos.

V.3.3. LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO (PGE)

La formulación de las hipótesis de tipo extraterrestre como explicación a la gran extinción fincretácica estuvo basada, en un principio, precisamente en el elevado contenido en Ir en los sedimentos del límite K/T. A partir del descubrimiento de estas anomalías en Gubbio y en Stevns Klint por Alvarez et al. (1980) y en Caravaca por Smit y Hertogen (1980) se desarrolló una búsqueda exhaustiva en secciones de esta edad, revelando que se trata de una anomalía de carácter global. Se han podido detectar concentraciones anómalas de Ir tanto en secciones marinas como continentales, distribuidas ampliamente en ambos hemisferios (Fig. 1.2).

Sin embargo, los datos sobre otros elementos del grupo (Ru, Rh, Pd, Os, Pt) son más escasos. En nuestra opinión, aunque generalmente se ha considerado sólo la anomalía de Ir, en realidad se trata de una anomalía en todos los PGE. Este hecho puede deberse, en parte, a que la determinación de Pt, Pd, Os, Ru y Rh requiere procedimientos más complejos de separación (Tredoux et al., 1983), y también a que la técnica normalmente empleada, la Activación Neutrónica Instrumental, ofrece un menor límite de detección para el Ir (Crocket, 1981). No obstante, éste es el elemento que presenta mayor interés pues su concentración en la corteza continental, respecto a su abundancia meteorítica, es aún más marcada que para otros PGE, de acuerdo con los datos sobre abundancias relativas tomados de Mason y Moore (1982).

Los resultados obtenidos en esta Tesis (Tabla IV.46) muestran, que tanto el Ir como otros PGE, se encuentran en la lámina de sedimento que marca el tránsito K/T en concentraciones muy superiores a las que cabría esperar en cualquier tipo de sedimentos. A pesar de que no se dispone de mucha información sobre contenidos medios en sedimentos, Crocket y Kuo (1979), del estudio de 37 muestras de sedimentos marinos profundos, obtienen los siguientes contenidos medios (expresados en ppb): Au, 1.05 ± 0.9 , Pd 3.5 ± 2.8 , Ir 0.31 ± 0.14 . Incluso el contenido en Ir detectado por estos autores está, en su opinión, por encima de lo que podría aportar cualquier fuente terrígena. Téngase en cuenta, por ejemplo, que el contenido en Ir de un granito es de 0.01 ppb (Mason y Moore, 1982). Debido a ésto, Crocket y Kuo (1979) sugirieron que el flujo normal de material extraterrestre a la Tierra unido a una baja velocidad de sedimentación daría como resultado concentraciones relativamente elevadas en estos elementos. Goldberg et al. (1986) analizaron también diversas muestras correspondientes a sedimentos pelágicos obteniendo un rango de concentraciones de 0.2 - 1.2 ppb. Estos autores obtuvieron, además, las concentraciones de Pt, Pd e Ir en minerales ferromanganesíferos, siendo éstas muy elevadas en relación a los contenidos en sedimentos. La concentración en este tipo de minerales puede ser explicada por la oxidación de estos elementos, que hace que se incorporen a las fases sólidas.

Sin embargo, a pesar de la existencia del flujo de material cósmico a la Tierra y teniendo en cuenta también una baja velocidad de sedimentación, estos hechos no explicarían por sí solos las concentraciones de Ir y otros platinoides en la mayor parte de los casos de las secciones del límite K/T. A ello se suma, además, que este tipo de anomalías se han detectado tanto en secciones marinas como continentales con velocidades de sedimentación, en muchos casos, por encima de las correspondientes a sedimentos pelágicos. A continuación se resumen las concentraciones de Ir para algunas de las secciones más conocidas del límite K/T incluyendo también los resultados obtenidos en esta Memoria (Tabla V.16)

Tabla. V.16. Anomalías de Ir (ppb) en diversas secciones del límite K/T. La localización de las secciones puede verse en la Fig. I.1.

SECCIONES MARINAS				
Agost	24.4/24.8 24.6	<i>Esta Tesis</i> <i>Smit, 1989, 1990</i>	El Kef	6.5 <i>Kuslys y Krähenbül, 1983</i>
Caravaca	35.2 24.3 56.9 33.0 26.6	<i>Esta Tesis</i> <i>Smit y Hertogen, 1980</i> <i>Kyte et al., 1985</i> <i>Schmitz et al., 1988</i> <i>Smit, 1989, 1990</i>	Beloc (Haiti)	2.3 <i>Maurrasse, 1982</i>
Monte Urko	2.2	<i>Esta Tesis</i>	Hokkaido	8.4 <i>Alvarez et al., 1980</i>
Sopelana	2.6 1.71	<i>Esta Tesis</i> <i>Rocchia et al., 1988</i>	Flaxbourne River	21 <i>Maurrasse, 1982</i>
Zumaya	8.7 12 7 26.3	<i>Esta tesis</i> <i>Smit y ten Kate, 1982</i> <i>Rocchia et al., 1987</i> <i>Smit, 1989, 1990</i>	Meghalaya	12 <i>Bhandari et al., 1987</i>
Biarritz	5.77 9.9 12 5	<i>Esta Tesis</i> <i>Delacotte, 1982</i> <i>Smit y ten Kate, 1982</i> <i>Bonté et al., 1984</i>	Woodside Creek	153* 70* 37 <i>Brooks et al., 1984</i> <i>Brooks et al., 1986</i> <i>Tredoux et al., 1989</i>
Hendaya	0.9 1.2	<i>Esta Tesis</i> <i>Hadji, 1986</i>	Needles Point	5.4* 6.4 <i>Brooks et al., 1986</i> <i>Tredoux et al., 1989</i>
Finestrat	7	<i>Jéhanno et al., 1987</i>	Chancet Rocks	4.6* <i>Brooks et al., 1986</i>
Gubbio	9.1* 5	<i>Alvarez et al., 1980</i> <i>Crocket et al., 1988</i>	Waipara	0.49* <i>Brooks et al., 1986</i>
Stevns Klint	29 47 47.4 18-140	<i>Alvarez et al., 1980</i> <i>Ganaphaty, 1980</i> <i>Kyte et al., 1985</i> <i>Schmitz, 1985</i>	DSDP 465A	15.6 9.9 <i>Kyte et al., 1980</i> <i>Michel et al., 1982</i>
Nye Klov	1.9	<i>Nazarov et al., 1982</i>	DSDP 524	3.6 <i>Hsü et al., 1982</i>
Lattengerbirge	25.4	<i>Graup et al., 1989</i>	GPC3 (Pacífico)	14 <i>Jonhson, 1982</i>
Gossau	14.5	<i>Preisinger et al., 1986</i>	DSDP 516F	0.95 <i>Michel et al., 1982</i>
Margyshalak	6.5	<i>Nazarov et al., 1982</i>	DSDP 577B	5.61 <i>Michel et al., 1985</i>
			DSDP 596	14 <i>Zhou et al., 1991</i>
			ODP 738C	18 <i>Schmitz et al., 1991</i>

* Los valores corresponden a la fracción no carbonatada; los demás a la muestra total.

Tabla. V.16. (Continuación).

		SECCIONES CONTINENTALES	
Starkville-North	8	<i>Gilmore et al., 1984</i>	Coal Valley 5.6 <i>Lerbekmo et al., 1987</i>
Starkville-South	56	<i>Gilmore et al., 1984</i>	York Canyon 5.6 <i>Orth et al., 1981</i>
	9.6	<i>Schmitz, 1992</i>	Brownie Butte 2.7 <i>Schmitz, 1992</i>
Clear Creek-South	28	<i>Gilmore et al., 1984</i>	Raton 1.1 <i>Schmitz, 1992</i>
Sugarita	3.2	<i>Gilmore et al., 1984</i>	Teapot Dome 10.9 <i>Schmitz, 1992</i>
Red Deer Valley	3.36	<i>Lerbekmo y Louis, 1986</i>	Clear Creek- North 1.1 <i>Schmitz, 1992</i>
Frenchman Valley	1.35	<i>Lerbekmo et al., 1987</i>	Madrid 26.4 <i>Schmitz, 1992</i>

Como puede observarse en la Tabla V.16, existe discrepancia en los valores presentados por distintos autores, consecuencia probable de que los análisis corresponden a diferentes Laboratorios y, en muchos casos, realizados mediante distintas técnicas. Sin embargo, es claro que en todas las secciones se obtienen concentraciones superiores a las características de sedimentos.

El resto de los PGE se encuentran igualmente enriquecidos en la lámina de sedimento del K/T. En esta Memoria se presentan las concentraciones obtenidas para todos ellos y para el Au en las distintas secciones (ver Tabla IV.46). En estudios anteriores, en cambio, como se ha mencionado, los datos sobre estos elementos son muy escasos. De ellos, los más relevantes se resumen en la Tabla V.17.

Tabla V.17. Concentración de Elementos del Grupo del Pt (ppb) en diversas secciones del límite K/T.

Autor	Localidad	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
<i>Kyte et al., 1985</i>	Stevns Klint	35	47.4	nd	nd	78	46	12.5
	Caravaca	46	56.9	nd	nd	131	110	43
<i>Ganapathy, 1980</i>	Stevns Klint	4	47	37	nd	24	45	8.8
<i>Tredoux et al., 1989</i>	Stevns Klint	54/41	82/47	nd	nd	210/201	105/56	57/14
	Needles Point	4	6.4	19	nd	172	46	7
	Woodside Creek	19	37	58	nd	236	56	35

Los análisis de Tredoux et al. (1989) en Stevns Klint corresponden a muestras duplicadas. La disparidad de los valores puede deberse, en opinión de los autores, a heterogeneidades en el sedimento y a que se emplearon cantidades muy pequeñas de muestra.

Con respecto a los datos expuestos en esta Tesis, los resultados obtenidos han sido notablemente mejorados mediante su verificación en diferentes Laboratorios respecto a los ya publicados por Martínez Ruíz et al. (1992b, 1993).

Aunque existen ligeras discrepancias analíticas entre distintos Laboratorios, en cualquier caso las concentraciones que se han obtenido en nuestro estudio (Tabla. IV.46) son muy superiores a los contenidos medios que podrían esperarse en cualquier tipo de sedimento. La abundancia crustal de los elementos del grupo del Pt y del Au es muy baja, mientras que son muy abundantes en materiales extraterrestres (Tabla V.18).

Tabla V.18. Concentraciones de los Elementos del Grupo del Pt (ppb) en materiales terrestres y extraterrestres.

	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
C1 (Taylor y McLennan, 1985)	1049	710	1071	201	1430	836	218
C1 (Naldrett y Duke, 1980)	514	540	690	200	1020	545	152
Meteoritos de Fe (Crocket, 1978)	3500	3000	6000	2000	8000	4000	1200
Manto (Morgan, 1986)	3.3	3.4	nd	nd	20	nd	5
Corteza Oceánica*	<0.004	0.02	1	0.2	2.3	<0.2	0.23
Corteza Continental superior*	nd	0.02	nd	nd	nd	0.5	1.8
Manto primitivo*	3.8	3.2	4.3	1.7	8.7	3.9	1.3
* (Taylor y McLennan, 1985)							

Las altas concentraciones, por tanto, en metales nobles sugieren un origen extraterrestre pues a partir de una fuente terrestre resultarían, en principio, más difícilmente explicables.

No obstante, algunos autores han puesto de manifiesto que el Ir puede ser aportado por fuentes volcánicas. Zoller et al. (1983) y Olmez et al. (1986) encontraron un enriquecimiento en Ir en las emisiones gaseosas del Kilauea (Hawai). Olmez et al. (op. cit.) consideran que la cantidad de Ir emitido es de unos 3 gramos por cada 10^6 m³ de magma. Este hecho lo relacionan con la existencia de una fuente profunda para este magma que contendría Ir (0.32 ppb) así como altos niveles de halógenos (I y Cl). También en la Antártida, en los acantilados Lewis del área de Beadmere, se han detectado concentraciones elevadas de Ir (7.5 ppb) en capas de cenizas depositadas a varios miles de km de su fuente original, probablemente un grupo de volcanes llamados los "Pleiades" (Koeberl, 1989). El Ir se encuentra asociado a un enriquecimiento en As, Sb y elementos típicamente volcanogénicos. Toutain y Meyer (1989) han detectado Ir en relación con rocas volcánicas en las Islas Reunión. No se puede descartar, por ello, que los aerosoles volcánicos puedan aportar Ir.

Sin embargo, en el caso del límite K/T las anomalías de Ir no muestran una asociación con productos claramente volcanogénicos y en muchos casos las concentraciones en PGE son, además, muy elevadas como para explicarlas simplemente a partir de una fuente

volcánica. Por otro lado, la magnitud requerida para el episodio volcánico parece ser incompatible con el vulcanismo propuesto como responsable del evento Cretácico/Terciario, y que constituyó las extensas erupciones de basaltos del Deccan (Deccan Traps) siendo, en parte, sincrónico con los eventos acaecidos al final del Cretácico. La mayor parte de las erupciones se originaron en el período de polaridad magnética inversa 29R, durante el que se produjo la extinción finicretácica, con ligeros solapamientos con los períodos anterior y siguiente de polaridad normal (Courtillet et al., 1988). El lapso de tiempo que abarca este vulcanismo parece demasiado extenso para explicar fenómenos de carácter súbito como fueron la extinción o las anomalías mineralógicas y geoquímicas del límite K/T. Recientemente, Bhandari et al. (1993) han analizado los contenidos en elementos traza de sedimentos intercalados entre las coladas de los basaltos del Deccan -compuestos de cenizas, arcillas y margas- y en la cercana sección del límite K/T de Meghalaya. Las concentraciones máximas de Ir detectadas en los sedimentos intrabasálticos fueron de 0.12 ppb mientras que en Meghalaya, a unos cientos de km del área de estudio, la concentración es de 12 ppb. Estos autores concluyen que la contribución volcánica es inadecuada para explicar la anomalía de Ir en esta sección.

Una hipótesis de impacto (Alvarez et al. 1980), en cambio, explicaría más fácilmente las anomalías de los PGE ya que estos elementos presentan concentraciones muy elevadas en materiales extraterrestres en comparación con los mantélicos, única fuente terrestre probable para estos elementos (Tabla V.18). Una contribución de material cósmico podría dar lugar, por tanto, a una anomalía en este tipo de elementos.

Existen, sin embargo, ciertas características de la anomalía de Ir en las secciones del límite K/T que han sido utilizadas para contradecir la existencia de un evento extraterrestre al final del Cretácico. Tales características, que se discutirán seguidamente, son:

1. la tendencia a un enriquecimiento en Ir por debajo del límite K/T, como el que también se observa en las secciones estudiadas en esta Tesis (Fig. V.42).
2. el hecho de que los PGE y el Au no se presenten siempre con una abundancia condrítica (e. g. Tredoux et al., 1989).

El enriquecimiento en Ir por debajo del límite K/T ha sido empleado por diversos autores (e. g. Officer y Drake, 1983) como argumento para apoyar una extensión temporal mayor para el fenómeno que marcó el final del Cretácico. También Rocchia et al. (1987) muestran un mayor contenido en Ir del que cabría esperar en los niveles del Maastrichtiense terminal en las secciones de Stevns Klint, Caravaca y Biarritz. En este mismo sentido Crocket et al. (1988) detectan que el enriquecimiento en la sección de Gubbio se extiende aproximadamente dos metros por encima y por debajo del límite K/T, por lo que consideran que un período de actividad volcánica explicaría más satisfactoriamente la anomalía de Ir que un supuesto impacto extraterrestre. Un estudio posterior de esta misma sección (Rocchia et al., 1990a) indica la presencia de picos secundarios de Ir, por lo que consideran que el evento del límite K/T fue de mayor duración que lo que correspondería a un único impacto. También en la sección de Sopelana, Rocchia et al. (1988) detectaron "picos de Ir" por encima del límite K/T, hecho que también hemos observado en el estudio de dicha sección en esta Tesis (Fig. V. 42). En el resto de las secciones estudiadas por nosotros no se observan picos secundarios de Ir, pero, en cambio, aunque la mayor concentración corresponde a la lámina de sedimento

que marca el límite K/T, es clara la permanencia del enriquecimiento en Ir por encima del límite durante un considerable período de tiempo (Fig. V. 42).

El segundo de los argumentos utilizados tanto a favor como en contra, dependiendo del caso considerado, de las hipótesis de tipo extraterrestre han sido las pautas de normalización a condritos de los elementos del grupo del Pt. Ganapathy (1980) consideró en Stevns Klint que, además de una alta concentración, los PGE presentaban pautas planas próximas a las condriticas, lo cual era una prueba de su origen extraterrestre. Inversamente Tredoux et al. (1989) proponen que las pautas obtenidas para las secciones de Nueva Zelanda (Woodside Creek, Needles Point y Chancet Rock) pueden aproximarse a las basálticas (Davies y Tredoux, 1985). Como en las secciones europeas, en las que disponían de los análisis de platinoides, las pautas tenían una tendencia plana estos autores sugieren que el supuesto impacto ocurrido hace unos 65 m.a podría haber tenido más influencia en el hemisferio Norte, mientras que el hemisferio Sur habría sido más afectado por un evento volcánico.

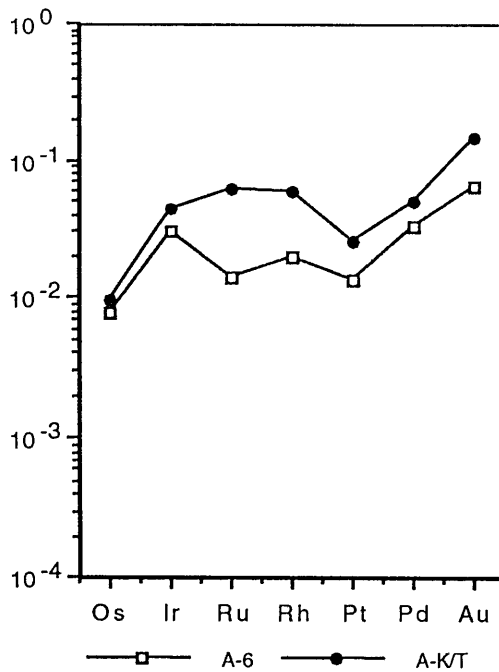


Fig. V.43. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Agost.

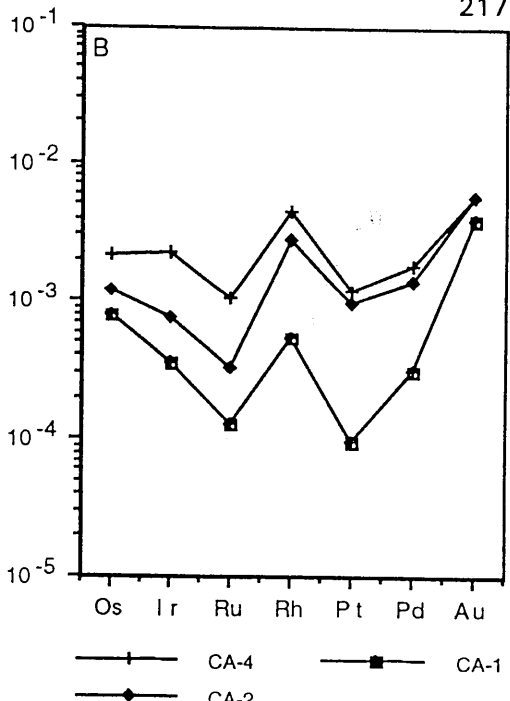
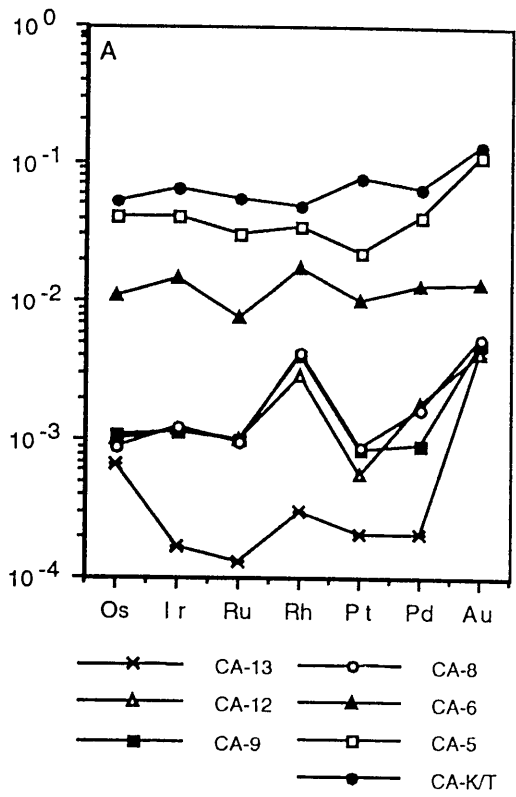


Fig. V.44. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Caravaca.

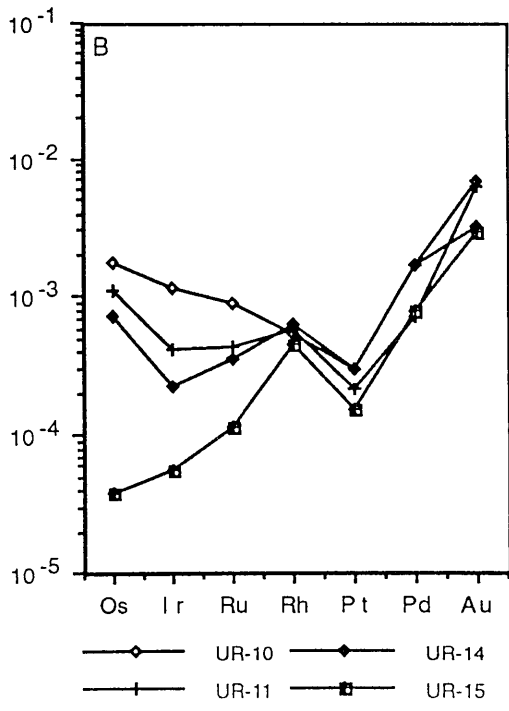
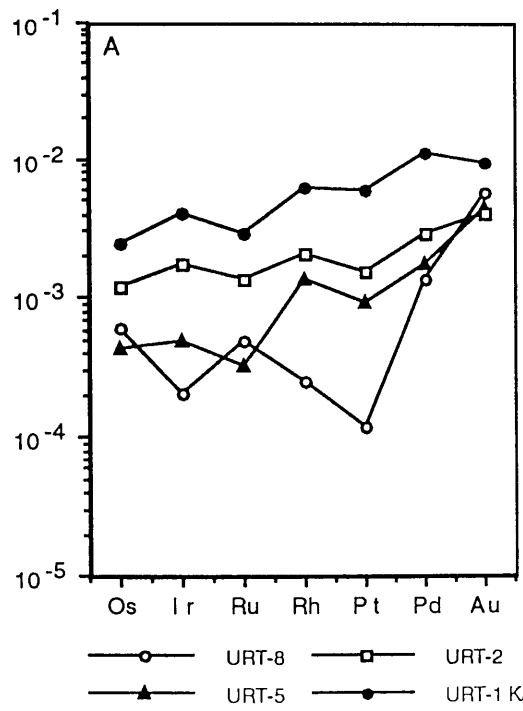


Fig. V.45. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Monte Urko.

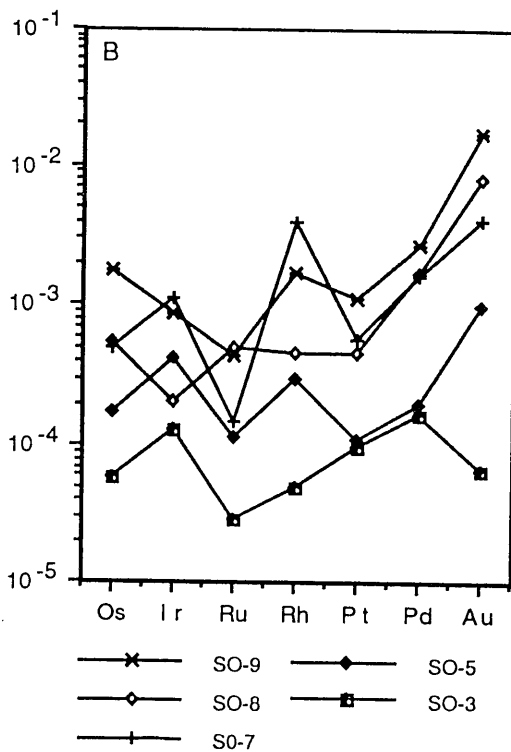
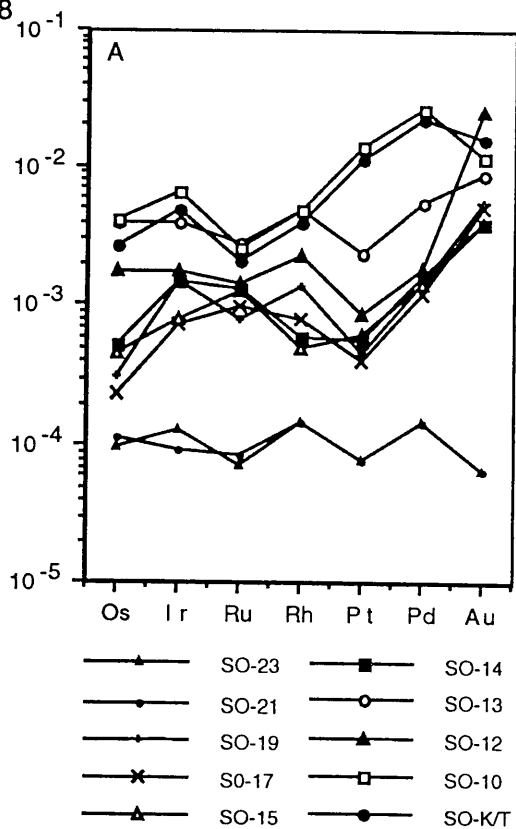


Fig. V.46. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Sopelana.

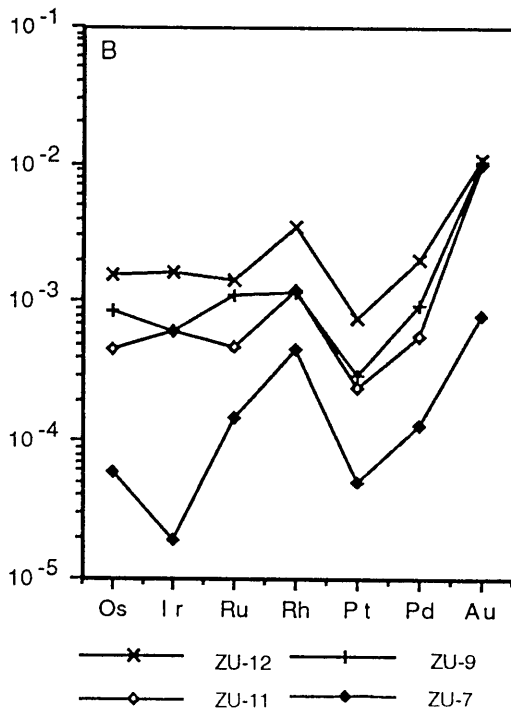
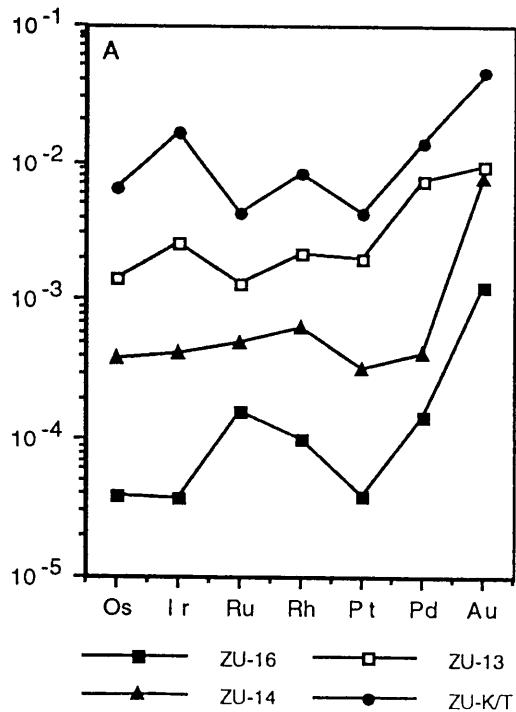


Fig. V.47. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Zumaya.

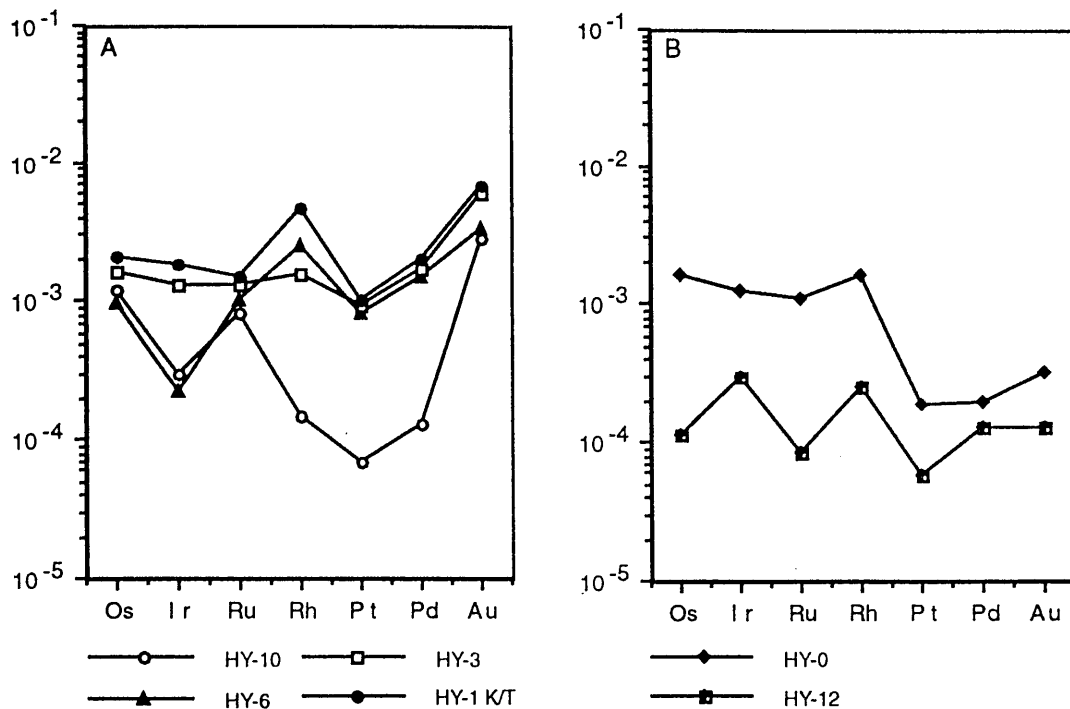


Fig. V.48. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Hendaya.

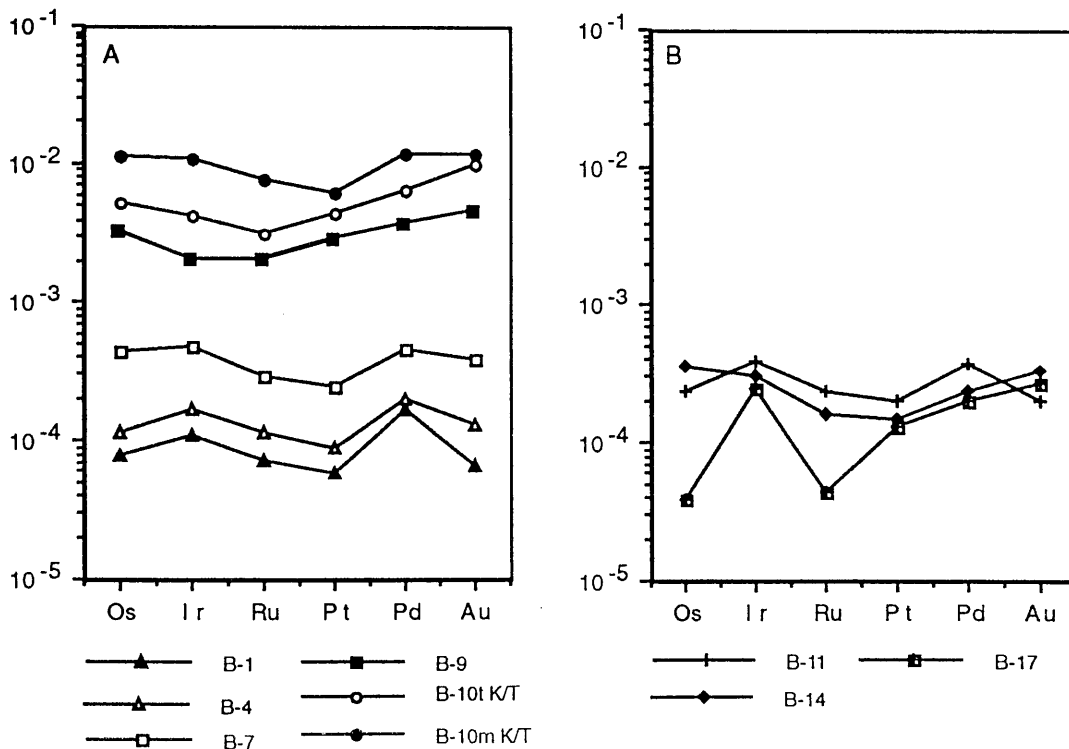


Fig. V.49. Normalización de los PGE y Au a condritos en la sección de Biarritz.

Sin embargo en las secciones estudiadas en esta Tesis no siempre se han obtenido pautas planas. Como puede observarse en las Fig. V.43 a V.49 - donde se han representado los elementos del grupo del Pt en orden decreciente de su punto de fusión, usando los valores de Naldrett y Duke (1980)- los patrones de normalización a condritos no siempre presentan pautas planas. En Caravaca ciertamente se confirma una tendencia plana como la que Kyte et al. (1985) habían propuesto. Aunque existe una cierta discrepancia en los valores (véanse Tablas IV.44 y V.17), la tendencia general obtenida es similar. También en Biarritz, aunque la curva obtenida está más alejada de los valores condriticos, muestra una tendencia plana. Sin embargo en el resto de las secciones estudiadas se han obtenido tendencias que no se asemejan a las pautas condriticas. ¿Habría, por ello, que considerar en cada caso un origen diferente para los PGE?

La respuesta a este interrogante así como las consideraciones sobre la amplitud de la anomalía de Ir merecen algunas consideraciones. La evaluación de la duración del fenómeno ocurrido, de su naturaleza y, en el caso de considerar un impacto, del tamaño del supuesto cuerpo extraterrestre han de tener en cuenta los posibles fenómenos de removilización que pueden haber experimentado tanto el Ir como el resto de los PGE y el Au. Entre estos fenómenos, que han podido ser de distinto tipo, destacamos:

(1) Influencia de la paleocirculación atmosférica. Los distintos contenidos en Ir y otros PGE en las distintas secciones pueden haberse afectado por la distribución del material fuente de éstos elementos por las paleocorrientes atmosféricas (Iatzoura, 1989).

(2) Bioturbación. Es un factor a tener en cuenta ya que puede provocar la mezcla del material sedimentario. En el caso del límite K/T parece tener una importancia reducida, pues, por lo general las arcillas del límite aparecen bien laminadas y con pocas evidencias de bioturbación, aunque localmente haya podido tener cierta importancia.

(3) Deformación. Tanto las posibles deformaciones sinsedimentarias como posteriores modificaciones debidas a fenómenos tectónicos han podido provocar alteraciones y redistribución del material de la lámina de sedimento del límite K/T. Además, en muchos casos la existencia de tales fenómenos implica que la lámina de sedimento del tránsito no aparezca bien conservada, por lo que los contenidos en Ir pueden ser menores, como sucede en la sección de Hendaya.

(4) Resedimentación. Es un factor que puede explicar el enriquecimiento en Ir por encima del nivel del límite. Si el material que originó la anomalía se distribuyó globalmente, el aporte de material a las cuencas sedimentarias iría acompañado al comienzo del Terciario de cantidades considerables de Ir. Preisinger et al. (1986) atribuyen a este hecho las características de la anomalía de Ir en Gossau (Austria). En la sección de Sopelana este fenómeno podría también explicar el desdoblamiento, expuesto anteriormente, de la anomalía de Ir, sumado a los problemas tectónicos que afectan a esta sección. El alto contenido en Ir por encima del límite coincide con la presencia de esférulas, lo que sugiere la presencia en este nivel de material análogo al de la lámina de sedimento del tránsito.

(5) Actividad de microorganismos. Los procesos que pueden contribuir a la removilización de los platinoides en ambientes sedimentarios están mal comprendidos, entre otras causas porque se encuentran, en la mayor parte de los casos, en concentraciones difícilmente

detectables. Recientemente Dyer et al. (1989) han realizado diversos experimentos mostrando que ciertos organismos pueden desempeñar un papel importante en la concentración del Ir:

- Las bacterias *Thiobacillus peroxidans* utilizan Fe^{++} como fuente de energía para fijar CO_2 . Cuando crecen en un sustrato meteorítico con 93% de Fe, 7% de Ni y 3 ppm de Ir producen óxidos de Fe como producto de su actividad metabólica. Comparando este proceso con la oxidación abiótica del mismo material se comprueba que gran porcentaje de Ir es removilizado del sustrato meteorítico y concentrado alrededor de las células bacterianas.

- *Metallogenium symbioticum*, una asociación simbiótica entre hongos y bacterias que concentra Fe y Mn (Zavarzin, 1961), removilizando el 5% del Ir de una disolución de $Na_2Cl_6Ir \cdot 6 H_2O$.

- Determinados tipos de cianobacterias: *Plectonema*, *Aphanotheca* y *Phormidium* de agua dulce, y *Microcoleus*, *Cyngbya* y *Oscillatorius* de medios marinos, son capaces de concentrar significativas cantidades de Ir, incluso en las bajas condiciones de pH necesarias para mantener el ^{192}Ir en disolución.

- *Penicillum chrisogenum* que, sobre un sustrato peridotítico, puede concentrar hasta un 47% del Ir de la peridotita.

De hecho, en rocas básicas los platinoides suelen ser resistentes a procesos de oxidación pero no, en cambio, a procesos de alteración bioquímica (Cousins y Kinloch, 1976).

La actividad microbial es, por consiguiente, un factor importante a tener en cuenta a la hora de hacer cualquier tipo de especulación sobre el fenómeno que marcó el final del Cretácico. Las consideraciones sobre el tamaño de un supuesto impacto extraterrestre (Alvarez et al., 1980) podrían no ser válidas si la actividad de los microorganismos ha modificado el contenido en Ir. Además, determinados tipos de organismos han podido cocentrar Ir y depositarlo en los sedimentos adyacentes.

En Stevns Klint y Caravaca, Schmitz et al. (1988) ponen de manifiesto la asociación del Ir con kerógeno. En Stevns Klint casi el 50 % del Ir se encuentra en el kerógeno y en Caravaca estos autores han detectado una concentración de Ir de 1.5 ppm frente a 33ppb en la muestra total. Aunque la naturaleza del kerógeno no fue precisada, éste podría representar esencialmente restos de plancton e incluso bacterias. El Ir podría asociarse a la fase orgánica, bien por incorporación intracelular por parte de microorganismos o bien por una reducción y fijación de metales nobles durante la descomposición de la materia orgánica.

En las secciones estudiadas en esta Tesis también se ha observado, por lo general, un aumento del contenido en C orgánico total en la muestra del límite K/T respecto a los niveles adyacentes (Tabla IV.52). Por otra parte, la asociación de la materia orgánica y los platinoides se ha puesto también de manifiesto en diversos tipos de sedimentos: las Zechstein Copper Shales en Polonia (Kucha, 1982; Sawlowicz, 1991), algal mats (Dissanayake y Kritsokais, 1984), y en algunos depósitos de C (Van der Flier-Keller y Fyfe, 1987).

La actividad bacteriana es, en nuestra opinión, el proceso que cabe esperar en los sedimentos del límite K/T. Una prueba es la abundancia de piritita en los sedimentos del K/T,

oxidada como en Agost o Caravaca o bien conservada como tal en el caso de la sección de Zumaya. Como han propuesto Hsü y McKenzie (1990) al comienzo del Terciario, tras la gran extinción finicretácica, los nichos ecológicos de la base de las cadenas alimenticias previamente ocupados por zooplankton serían ocupados por bacterias. En estas condiciones la removilización, dispersión o concentración de los PGE pudo ser considerable.

(6) Meteorización. Los procesos de meteorización del sedimento también han podido ser importantes en la movilidad de los platinoides. Según Westland (1981) el orden de movilidad sería el siguiente: $Pd \gg Pt > Rh > Ru > Os > Ir$. Sin embargo este proceso conduciría a un empobrecimiento en Pd, hecho que no se observa en las secciones estudiadas, por lo que éste parece haber tenido poca importancia.

(7) Influencia de los tiempos de residencia. Hodge et al. (1985) indican que el Pt tiene un mayor tiempo de residencia y, por tanto, los sedimentos depositados en equilibrio con el agua del mar tendrían también una anomalía negativa en Pt. En el límite K/T de las secciones de Agost y Hendaya es clara una anomalía de este tipo que podría explicarse, en parte, debido a este hecho. Sin embargo, no se observa en todas las secciones estudiadas, por lo que como explicación general a los contenidos en Pt no sería aplicable. Por el contrario, en la mayor parte de las secciones, es más patente en los sedimentos cretácicos y terciarios más alejados de límite (Fig. V.43 a V.49) donde sí parece que una explicación en este sentido podría ser satisfactoria.

(8) Presencia de elementos acomplejantes y condiciones pH y Eh del medio. La movilidad de los PGE en presencia de otros elementos con los que pueden formar iones complejos ha sido también constatada. Los halógenos, por ejemplo, juegan un papel importante en la extracción del Ir en procesos volcánicos, lo que explica el enriquecimiento en los aerosoles volcánicos del Kilauea (Olmez et al, 1986). Investigaciones de McDonald et al. (1991) sobre el papel del CO en el transporte de platinoides en cámaras magmáticas, muestran que éste es también un factor importante. En el medio sedimentario existen elementos que pueden influir igualmente en la movilidad de los PGE. Así, por ejemplo, el hecho de que el Pt esté enriquecido en el agua del mar respecto a otros PGE se debe a que éste forma complejos más estables con cloruros y bromuros (Goldberg et al., 1986). Mountain y Wood (1987) han demostrado también que algunos PGE son móviles en presencia de complejos clorurados, hidroxilados, bisulfurados, polisulfurados, amónicos o tiosulfatos. Así, a 25° C el Pt y Pd son solubles como complejos del tipo $PtCl_4^{2-}$ y $PtCl_3^{2-}$ y también es posible la formación de $OsCl_6^{3-}$, $IrCl_6^{3-}$, $RuCl_6^{2-}$ y $RhCl_6^{2-}$. La solubilidad que estos autores obtienen experimentalmente es $Pd > Pt > Os > Ir$. En condiciones medianamente oxidantes y de pH neutro o alcalino, pueden formarse complejos del tipo $Pt(OH)_4^{2-}$. También los tiosulfatos y polisulfuros desempeñan un papel importante en la génesis de iones complejos con estos elementos. La presencia de As, Se y Te decrece su solubilidad, aunque no se puede descartar la formación de complejos con estos elementos. Condiciones muy oxidantes pueden también tener una influencia importante en la precipitación de estos elementos; así el Pt^{2+} es soluble mientras el Pt^{4+} se incorpora a fases oxidadas del mismo modo que el Ir^{4+} respecto al Ir^{3+} que es la forma soluble (Goldberg et al. 1986).

Durante los procesos de diagénesis temprana del sedimento la actividad de microorganismos y la difusión del Ir y otros PGE han podido modificar considerablemente las concentraciones de estos elementos. La amplitud de la anomalía de Ir podría ser, por tanto,

una consecuencia de estos fenómenos. Robin et al. (1991) han mostrado que en Caravaca, en El Kef y en el sondeo del ODP 716C, la distribución de espinelas ricas en Ni, consideradas como uno de los marcadores de impacto, tiene una amplitud mucho menor que la de la anomalía de Ir, lo que probaría la modificación de esta anomalía si es que tanto el Ir como las espinelas son dos registros de un mismo fenómeno.

Las diferencias en las pautas de normalización a condritos obtenidas para las distintas secciones estudiadas podrían ser también una consecuencia de la historia postdeposicional del sedimento.

Como *conclusiones*, pues, podemos decir que:

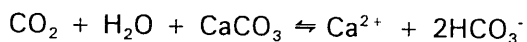
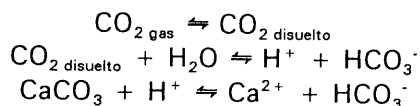
1. Las concentraciones de los PGE en las secciones estudiadas están, en general, muy por encima de las que cabría esperar en sedimentos.
2. El vulcanismo del Deccan es sincrónico con el límite K/T, pero la duración de este episodio parece demasiado extensa para explicar una anomalía de carácter puntual en la lámina de sedimento del tránsito. Por otra parte en los sedimentos intercalados en las coladas volcánicas de esta región no se han detectado anomalías de Ir (Bhandari et al. 1993), por lo que la contribución a escala global del vulcanismo parece poco probable.
3. Las concentraciones que se han detectado son, por otra parte, muy elevadas para explicarlas simplemente a partir de un precursor litogénico de origen terrestre incluso teniendo en cuenta algunos de los procesos anteriormente citados. Por el contrario la abundancia de los PGE en materiales extraterrestres sugiere que una contribución de material cósmico podría haber generado esta anomalía.
4. Durante la diagénesis temprana la actividad de los microorganismos y la presencia de elementos acomplejantes, junto con las condiciones de Eh y pH del medio, pudieron haber modificado sustancialmente las originales concentraciones de PGE. Por otra parte, las diferencias de las pautas de normalización a condritos, en las distintas secciones, podrían ser también consecuencia de dichos procesos.
5. La resedimentación y los procesos tectónicos han podido modificar la estructura de la anomalía de Ir causando, como en el caso de la sección de Sopolana, el desdoblamiento de "pico" de Ir.

V.3.4. LOS ISOTOPOS DE CARBONO Y DE OXIGENO

Isótopos de carbono

Como es sabido, el C se encuentra en la naturaleza fundamentalmente en dos tipos de compuestos: oxidados (CO_2 , HCO_3^- o carbonatos) y reducidos (compuestos orgánicos o combustibles fósiles). Entre ambos tipos existe un intercambio constante a través de una serie de procesos naturales como la fotosíntesis o reacciones químicas entre diferentes compuestos. Durante este intercambio, se produce el fraccionamiento de los dos isótopos estables de este elemento ^{12}C y ^{13}C , a partir de cuyas proporciones relativas puede obtenerse información de los procesos ocurridos.

En este sentido, los sedimentos marinos constituyen un excelente registro paleoceanográfico, puesto que la composición isotópica del CaCO_3 que precipita en equilibrio con el agua del mar depende en gran medida del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 en equilibrio con los iones HCO^- y el CaCO_3 (Deuser y Degens, 1967; Emrich et al., 1970):



Como la composición isotópica del CO_2 disuelto en el agua del mar está influenciada por diversos factores, éstos se reflejarán en la composición isotópica del sedimento. Según Berger y Vincent (1986) y Renard (1986), dichos factores son los siguientes:

- Intercambio entre la reservas del C oceánico y la atmósfera ($\delta^{13}\text{C}$ del $\text{CO}_2 = -7\text{‰}$), la biosfera, suelos y sedimentos (Duplessy, 1972; Kroopnick et al., 1977). Aunque más difícil de evaluar, ha de tenerse también en cuenta el CO_2 producido en los procesos de hidrotermalismo submarino (-5 a -7‰, Craig et al., 1980).
- Cambios en la estructura y circulación de las masas de agua (Renard et al., 1983).
- Efecto vital y razones ecológicas
- Cambios globales en la productividad orgánica

De estos factores el efecto vital es poco importante en el caso del nannoplancton calcáreo (e.g. Margolis et al., 1975). Por otra parte, el valor del $\delta^{13}\text{C}$ es además poco dependiente de la temperatura, por lo que estará escasamente afectado por los procesos diagenéticos de enterramiento (Mackenzie et al., 1978; Renard et al., 1979 b, 1982).

Por el contrario, la productividad orgánica es el factor que directa o indirectamente juega un papel esencial en la regulación de la composición isotópica del CO_2 disuelto en el océano. En la zona fótica, durante la fotosíntesis se consume preferentemente ^{12}C . Como resultado, la materia orgánica está enriquecida en ^{12}C y empobrecida en ^{13}C respecto al CO_2 disuelto en las aguas superficiales donde se produce un enriquecimiento relativo en ^{13}C ,

mientras que en las aguas más profundas, éste se produce en ^{12}C . A este hecho hay que añadir que la oxidación de la materia orgánica en profundidad (el $\delta^{13}\text{C}$ medio para materia orgánica marina es de -20‰, Berger y Vincent, 1986) produce un CO_2 de muy débil relación isotópica (Deuser y Hunt, 1969; Duplessy, 1972; Kroopnick et al., 1977). Como consecuencia de estos procesos existirá un gradiente isotópico entre la aguas superficiales y las aguas del fondo (Craig, 1970; Kroopnick et al., 1977; Broecker y Peng, 1982) que se reflejará en una diferente composición isotópica de los foraminíferos bentónicos y planctónicos. Las variaciones en el $\delta^{13}\text{C}$ de los sedimentos pelágicos (foraminíferos bentónicos, planctónicos o muestra total) están íntimamente relacionadas, por tanto, con los cambios en la productividad biológica.

Como es lógico, en el límite K/T dichos cambios en la productividad han quedado registrados en la composición isotópica del C de los sedimentos de esta edad. En el caso concreto de las secuencias estudiadas en esta Tesis, se produce una significativa disminución en el valor del $\delta^{13}\text{C}$ al atravesar el límite (Fig. V.50). Estos resultados se han obtenido a partir del análisis de la muestra total (véase Capítulo II de Metodología) por lo que los valores del $\delta^{13}\text{C}$ reflejan la composición del HCO_3^- disuelto en las aguas superficiales, puesto que los carbonatos pelágicos están compuestos fundamentalmente por nannoplacton.

Aunque existen diferencias entre los valores obtenidos en las distintas secciones estratigráficas, como se discutirá más adelante, la disminución del $\delta^{13}\text{C}$ es un hecho generalizado (Fig. V.51) que ha sido además constatado en todas las secuencias de esta edad. Así lo expresan por primera vez Brenneke y Anderson (1977) a partir del estudio de la muestra total en secciones procedentes de sondeos oceánicos del DSDP. Desde entonces son numerosos los autores que han puesto de manifiesto esta disminución en numerosas secciones de esta edad (e. g. Boersma et al., 1979; Boersma y Shackleton, 1981; Hsü et al., 1982; Perch-Nielsen et al., 1982; Shackleton et al. 1984; Zachos y Arthur, 1986, etc.).

Una variación a escala global ha de responder, por tanto, a un fenómeno también de idéntica naturaleza. Como explicación global, diversos autores han resaltado la importancia de los ciclos transgresivos/regresivos en las variaciones del $\delta^{13}\text{C}$ (Renard et al., 1982; Renard, 1986). Estos autores se basan en el paralelismo a gran escala de la curva del $\delta^{13}\text{C}$ a lo largo del tiempo con la curva de las variaciones del nivel del mar de Vail et al. (1977). Tienen en cuenta el modelo de Broecker (1982) el cual considera los cambios del nivel del mar como causa de las fluctuaciones en el contenido en CO_2 atmosférico. El aumento del CO_2 en un período postglaciar se relaciona con una disminución del P disuelto en los océanos; éste queda atrapado en las plataformas durante períodos de alto nivel del mar provocando una disminución de la productividad orgánica y un aumento de la P_{CO_2} en las aguas superficiales, lo que implica un aumento del CO_2 atmosférico. Renard (1985, 1986) generaliza este modelo para explicar la influencia de los cambios del nivel del mar sobre el valor del $\delta^{13}\text{C}$. Durante los períodos transgresivos, además de la disminución del P disuelto en el océano, se produce una reducción de la biomasa continental que disminuye el aporte de nutrientes desde el continente. Como consecuencia del descenso de la productividad orgánica en la zona fótica, la cantidad de materia orgánica descompuesta es muy baja y, por tanto, menor la cantidad de CO_2 liberado con débil relación isotópica, lo que implicaría un incremento del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto en el océano. Durante los períodos regresivos el modelo se invierte, aumenta la productividad biológica y la mayor oxidación de la materia orgánica hace disminuir el $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto. Dentro de este modelo general, existen otros fenómenos que pueden jugar

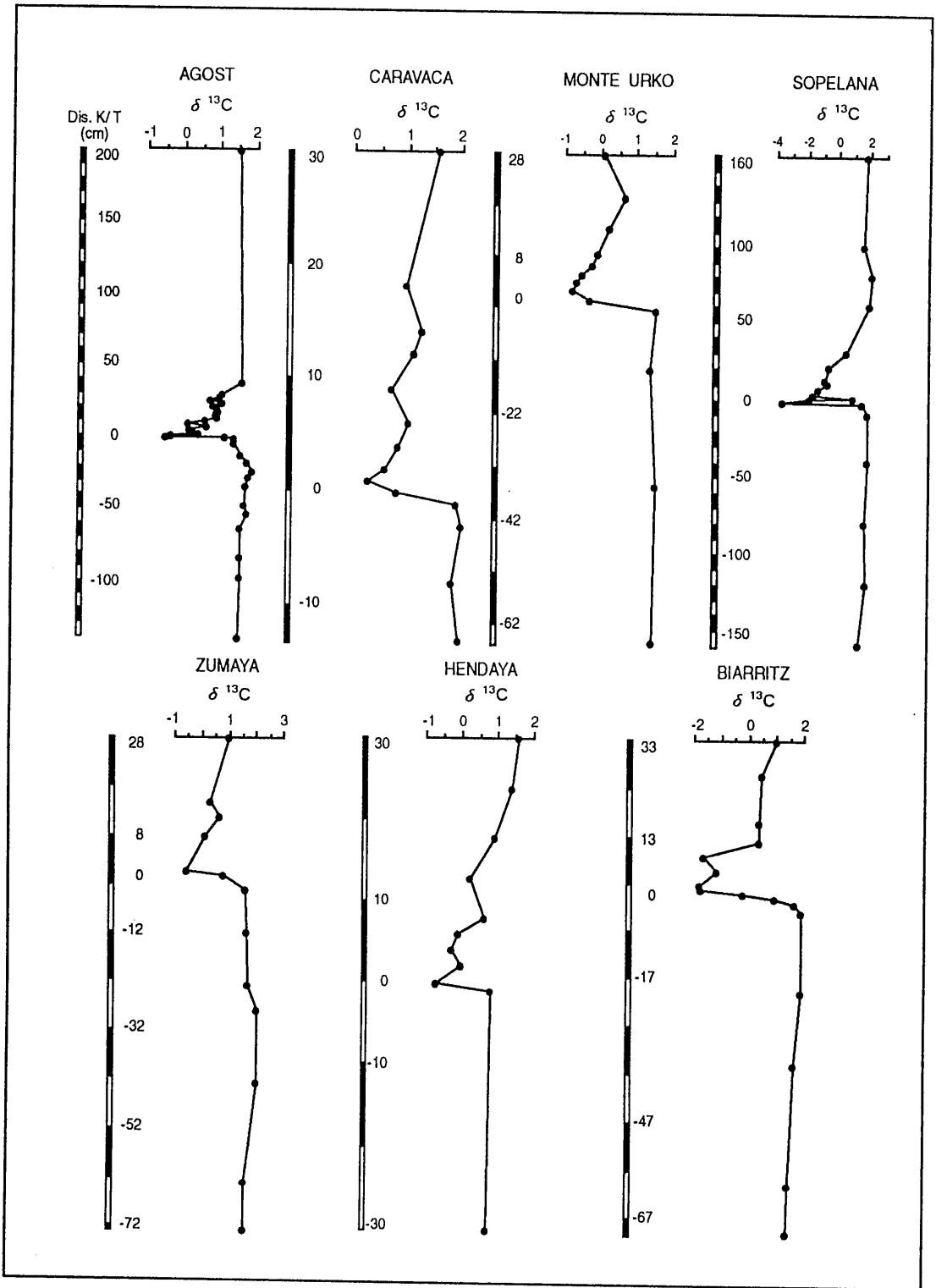


Fig. V.50. Variación del $\delta^{13}C$ en las secciones estudiadas.

un papel importante como son las modificaciones en la circulación oceánica, corrientes de upwelling, eventos anóxicos o posible efecto del hidrotermalismo.

Según Renard (1986) las variaciones en el $\delta^{13}\text{C}$ en el límite K/T podrían ser explicadas en el marco de este modelo, puesto que los episodios de cambios más significativos en la composición isotópica del C coinciden con cambios eustáticos importantes en los últimos 140 ma.

Sin embargo, aunque no se descarta la influencia de las variaciones de nivel relativo del mar, hay que tener en cuenta que en las nuevas curvas eustáticas de Haq et al. (1987, 1988) (Fig. V.52) el límite K/T no se sitúa en un momento de brusco descenso del nivel del mar como se aprecia en el caso de la curva de Vail et al. (1977). Las nuevas propuestas representan además una considerable mejora respecto a la curva de Vail et al. (1977) basada únicamente en criterios sísmicos. Según la cronología empleada por Haq et al. (1987, 1988), el límite K/T se situaría en 66.5 ma dentro del ciclo 1.2 del superciclo TA1, aproximadamente entre un cortejo de borde de plataforma y un cortejo transgresivo. En este período, la curva de "long term" continua con una tendencia de disminución iniciada en el Campaniense que termina al final del Paleoceno, mientras que en la curva de "short term" el límite se sitúa en un período de recuperación, sin que se produzca un brusco descenso del nivel del mar.

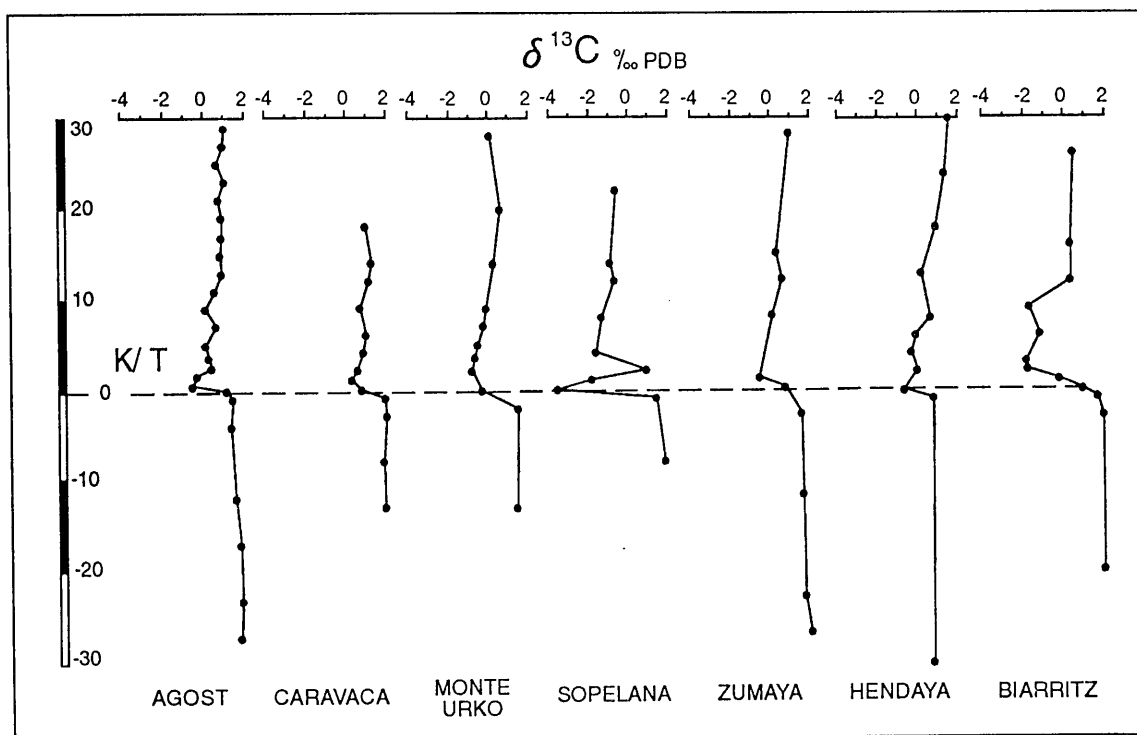


Fig. V.51. Comparación de las variaciones del $\delta^{13}\text{C}$ en las secciones estudiadas. Se ha considerado un intervalo de 60 cm.

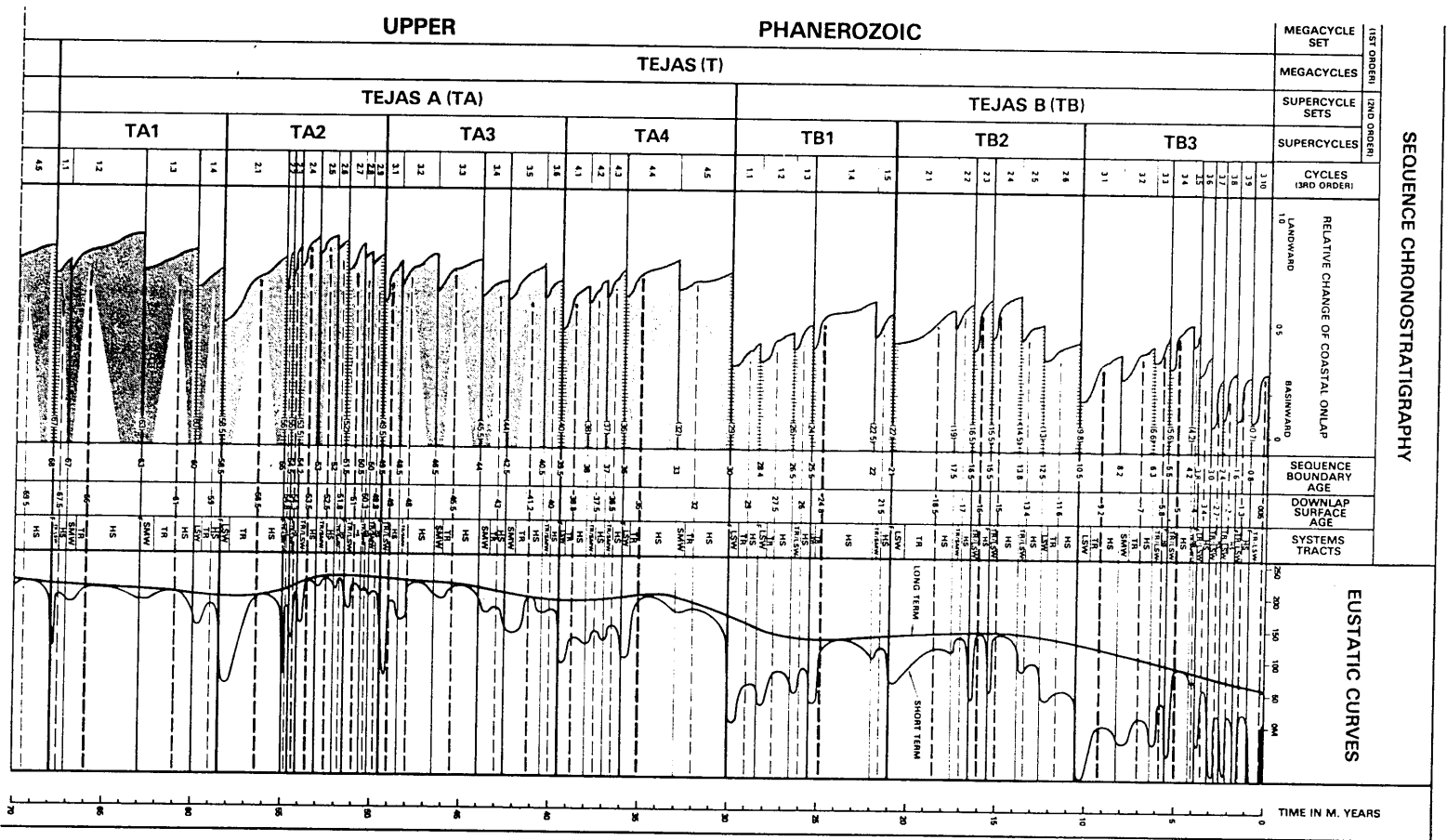


Fig. V.52. Propuesta cronoestratigráfica y eustática para los últimos 70 m. a. (Haq et al., 1988)

En relación con las secciones estratigráficas estudiadas, en la Cuenca Vasco Cantábrica los intervalos estudiados pertenecen a la macrosecuencia Maastrichtiense superior-Danés, dentro de la cual Pujalte et al. (1989) diferencian dos secuencias deposicionales asimilables por su edad a las 1.1 y 1.2 de Haq et al. (1988). Estas presentan una composición relativamente simple con un tramo margoso que pasa gradualmente a otro carbonatado correspondiendo respectivamente a etapas del nivel del mar bajo y alto. El límite se sitúa, pues, en un período de ascenso relativo que culmina con la reconstitución de las plataformas del Danés.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la disminución de la productividad biológica en el límite K/T y, por consiguiente, la composición isotópica del C, parecen estar poco relacionadas con ciclos transgresión/regresión, siendo, por el contrario, el evento catastrófico del final de Cretácico el que parece ser el principal responsable de las anomalías, como se ha discutido en apartados anteriores.

Dado que la actividad fotosintética es el principal factor que, como se ha indicado, regula la composición isotópica del CO₂ disuelto en el océano -por la incorporación preferencial del ¹²C en la materia orgánica-, un descenso en la productividad biológica conllevaría un aumento relativo del ¹²C disuelto y, por tanto, una disminución del δ ¹³C.

Dada la magnitud de la extinción finicretácica, la disminución del δ ¹³C al atravesar el límite K/T sería la consecuencia inmediata de este fenómeno. Una vez que la productividad orgánica se recuperó, cabría esperar también una recuperación en los valores del δ ¹³C. Sin embargo, ello no se produjo sino que la señal negativa de la composición isotópica del C se mantiene durante un cierto tiempo en los niveles suprayacentes al límite K/T (Fig. V.50 y V.51) como ocurre en otras secciones de esta edad. Este hecho es explicado por Hsü y McKenzie (1990) como debido a la descomposición de materia orgánica en las aguas superficiales al comienzo del Terciario.

El gradiente isotópico que existiría en un océano con productividad orgánica "normal", como consecuencia del consumo preferencial de ¹²C en las aguas superficiales y la descomposición de materia orgánica en profundidad (Fig. V.53 A), desaparecería si se produce un cese en la productividad biológica. Esta situación es denominada por Hsü y McKenzie (1985, 1990) como océano "Strangelove" (Fig. V.53 B), y sería comparable a la situación que se produce en lagos eutróficos en los que las variaciones de productividad estacionales provocan el colapso del gradiente isotópico durante los meses de invierno en los que la productividad es mínima (McKenzie, 1985). Por el momento, en esta Tesis no se disponen de datos sobre la composición isotópica de los foraminíferos bentónicos y planctónicos de las secciones estudiadas, aunque este fenómeno ha sido observado por otros autores en el límite K/T (Zachos y Arthur, 1986; Lindinger, 1988; Hsü y McKenzie, 1990).

Al comienzo del Terciario se produjo una ligera recuperación en la actividad fotosintética del fitoplancton, con un florecimiento de especies oportunistas. Los nichos ecológicos de las cadenas alimenticias previamente ocupados por zooplancton serían ahora ocupados por bacterias que se convertirían, en estas condiciones, en las principales descomponedoras del fitoplancton, en una situación en la que habría un exceso de materia orgánica "consumible" a falta de depredadores. Tras la muerte, el fitoplancton permanecería un cierto tiempo en la columna de agua dada su densidad y tamaño, de modo que la

descomposición bacteriana crearía una inversión del gradiente isotópico (Fig. V.53 C). Esta situación, denominada por Hsü y McKenzie (op. cit.) "respiring ocean", explicaría que la señal isotópica del C se mantenga durante el Terciario basal.

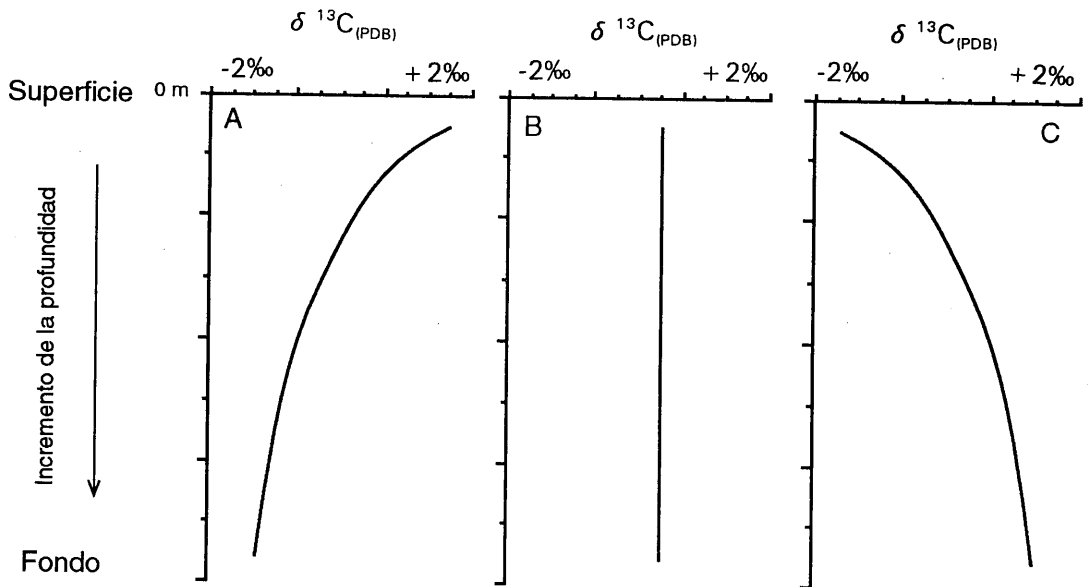


Fig. V. 53. Curvas hipotéticas del gradiente isotópico en un océano de productividad "normal" (A), océano "Strangelove" (B) y un océano donde dominara la descomposición bacteriana del fitoplancton: "respiring ocean" (C). (Modificado de Hsü y McKenzie, 1990; McKenzie, com. personal)

A pesar de que los cambios medioambientales más drásticos se produjeron siguiendo de forma inmediata al evento catastrófico del límite K/T (Sharpton y Ward, 1990; Hollander et al., 1993), la respuesta del ecosistema marino a tal evento pudo haber durado hasta 10^6 años (Hsü y McKenzie, op. cit.)

Este fenómeno se refleja a escala global, aunque existen en el detalle diferencias en los valores obtenidos para las distintas secciones, tanto las estudiadas en esta Memoria como en otras presentadas en la bibliografía, y en la duración de los períodos por los cuales se mantiene la señal isotópica del C.

Para el Cretácico los valores son, en general, bastante uniformes, sin que se hayan detectado cambios importantes en los intervalos muestrados lo que indica un período, para el Maastrichtiense terminal, de relativa tranquilidad.

La amplitud de la señal isotópica varía también de unas secciones estratigráficas a otras (Fig. V.51). Esta se localiza, excepto en Sopelana, en la muestra situada inmediatamente por encima de la lámina de sedimento del tránsito. Este hecho se debe, en parte, a que el nivel del K/T contiene restos de foraminíferos del Cretácico.

En Sopelana, el resultado obtenido ($\delta^{13}\text{C} = -3.57\%$) puede estar influenciado por el $\delta^{13}\text{C}$ de calcita secundaria en microfracturas, pudiendo ésta haber precipitado a partir de aguas meteóricas en equilibrio, por tanto, con el CO_2 atmosférico. El problema de la reprecipitación existe también en Zumaya, aunque en este caso se tiene la garantía de haber realizado el análisis sobre una parte de la muestra no contaminada por calcita, hecho más difícil de asegurar en el caso de Sopelana. Aun no considerando la muestra del límite, la curva del $\delta^{13}\text{C}$ exhibe un comportamiento diferente al resto de las secciones con dos accidentes negativos por encima del límite: en la muestra SO-10, comparable éste al del resto de las secciones, y en la muestra SO-12 a unos 4 cm por encima del límite.

En el caso de Hendaya el descenso del valor del $\delta^{13}\text{C}$ se produce en la muestra HY-1 que marca el límite. Esta muestra no corresponde a una lámina análoga a la del resto de las secciones, ya que en esta sección podría existir una pequeña discontinuidad en el límite, puesta de manifiesto precisamente por la comparación de la curva obtenida del valor del $\delta^{13}\text{C}$ con la de la sección de Biarritz (Hadji, 1986) y debida probablemente a motivos tectónicos. La señal es, pues, comparable a la obtenida en el resto de las secciones por encima de la lámina del límite K/T.

Para las restantes secciones estudiadas, se ha observado una evolución similar en Monte Urko y Zumaya en el intervalo muestreado. En Biarritz se obtienen los valores más negativos y la señal isotópica del C se mantiene negativa en todo el tramo arcilloso suprayacente al límite K/T (unos 10 cm).

En las secuencias de las Cordilleras Béticas se observa una evolución similar en la curva del $\delta^{13}\text{C}$ entre ambas secciones, aunque en Caravaca los valores obtenidos son inferiores a los de Agost, en la que es clara, además, una ligera tendencia negativa al final del Maastrichtiense que no se aprecia en Caravaca.

Una evaluación más precisa requeriría un estudio de los gradientes isotópicos basado en el análisis de la composición isotópica de foraminíferos bentónicos y planctónicos con el fin de obtener un mejor conocimiento de las condiciones paleoceanográficas.

Las variaciones en la composición isotópica de la materia orgánica también pueden ser interpretadas en relación con los cambios medioambientales; en concreto en función de las variaciones en la concentración de CO_2 disuelto en el océano y de las fluctuaciones en la P_{CO_2} atmosférico. Por el momento en esta Tesis se dispone tan sólo de algunos datos sobre la composición isotópica del kerógeno (residuo orgánico resistente al ataque ácido) en la sección de Agost (Tabla IV.54), aunque los cambios aquí detectados (Fig. V.54) son análogos a los de otras secciones del tránsito K/T (Hollander et al., 1993). Por encima del límite K/T se observa en primer lugar una disminución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{orgánico}}$ en relación con el efecto "Strangelove" y aumento del CO_2 disuelto (éste no se observa en Agost debido probablemente al reducido número de muestras analizadas). Siguiendo a esta disminución se observa un aumento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{orgánico}}$ (detectado también en Agost, Fig. V.54) lo que indicaría una disminución en el CO_2 disuelto en las aguas superficiales correlacionable con un intenso florecimiento de especies oportunistas de nannoplancton. Este hecho pudo haber causado cambios en la P_{CO_2} atmosférico y, consecuentemente, una inestabilidad climática (Hollander et al., op. cit.).

Considerando nuevamente la analogía de esta situación con la que se produce en los lagos en relación con los cambios anuales de productividad, se observa que durante los períodos de alta productividad se produce un incremento en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{orgánico}}$ y una disminución del $\Delta\delta^{13}\text{C}$ ($\text{C}_{\text{inorgánico disuelto}} - \text{C}_{\text{orgánico}}$), lo que se explicaría por una gran demanda de ^{12}C durante la época de alta productividad (Hollander y McKenzie, 1991). En este sentido, el incremento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{orgánico}}$ en los niveles por encima del límite K/T (siguiendo a su disminución justo después del límite) indicaría una reducción importante del CO_2 disuelto en las aguas superficiales a causa del florecimiento de nannoplancton. La abundancia de nutrientes no consumidos en el océano "Strangelove" favorecería este hecho.

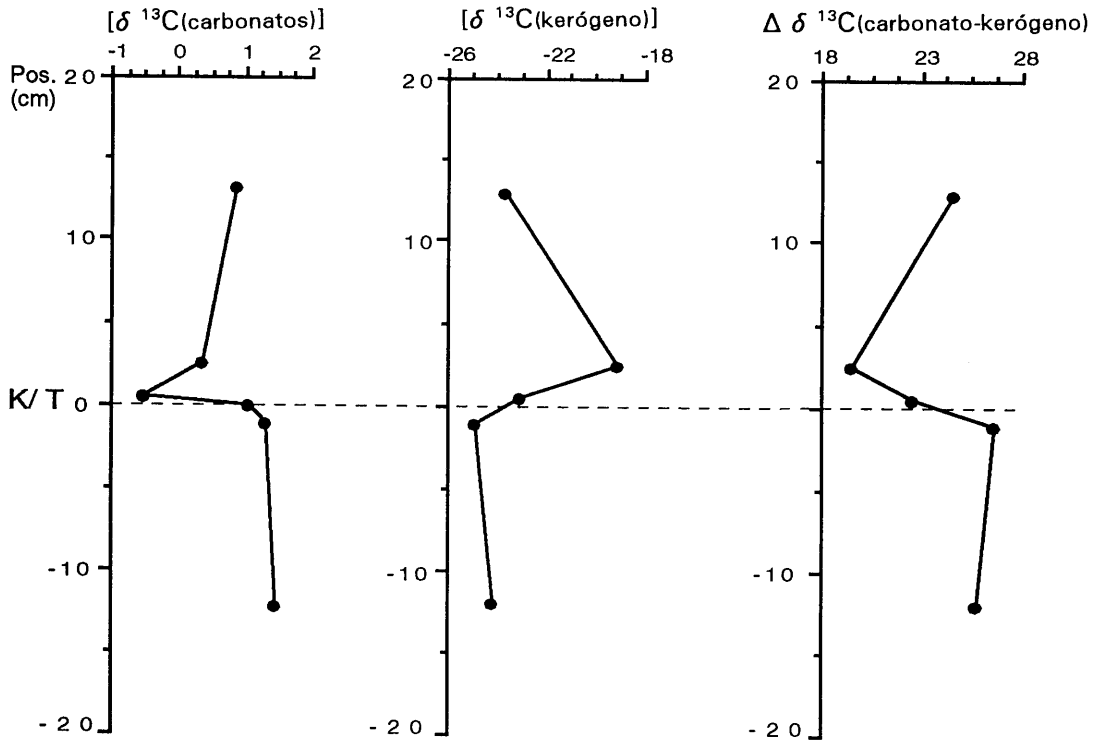


Fig. V.54. Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de los carbonatos, del kerógeno y $\Delta\delta^{13}\text{C}$ carbono-kerógeno, en la sección de Agost.

El equilibrio de un océano "Strangelove" (con un incremento del CO_2 disuelto en las aguas superficiales) con la atmósfera soportaría un incremento en la P_{CO_2} , que resultaría en un efecto invernadero y un calentamiento global. Por el contrario el florecimiento del plancton ("respiring ocean") pudo suponer un descenso en la P_{CO_2} y haber inducido así un enfriamiento.

Los cambios en la composición isotópica del C orgánico reflejan en el caso de Agost, como en otras secciones, las fluctuaciones medioambientales producidas por el evento catastrófico del final del Cretácico.

Isótopos de oxígeno

Aunque la relación isotópica del C está poco afectada por procesos diagenéticos, no sucede así con la del O cuya composición se altera sensiblemente por los procesos de litificación y cementación (Bathurst, 1971; Matter et al., 1975; Renard, 1986). Así, en sondeos oceánicos se ha observado una caída del $\delta^{18}\text{O}$ con la profundidad (Scholle, 1977, Letolle et al., 1978; Renard et al., 1979 b). Este hecho no permite, cuando existe un efecto diagenético, la utilización de los isótopos de O como indicadores de paleotemperaturas. Su uso clásico como paleotermómetro en Geología Sedimentaria se ha basado en que el fraccionamiento isotópico en condiciones de equilibrio en el agua del mar es una función decreciente de la temperatura, ya que el ^{18}O es fijado por los carbonatos en mayor cantidad que el ^{16}O cuanto menor es la temperatura (Urey, 1947; Epstein et al., 1951, 1953; Craig, 1965; Shackleton, 1973). Además del factor temperatura existen otros que controlan la composición isotópica del O en los carbonatos, como la salinidad (Craig y Gordon, 1973; Berger, 1979), el efecto glacial (Craig, 1965; Shackleton y Kennett, 1975; Berger et al., 1981) y el efecto vital (Dudley y Goodney, 1979). Entre la salinidad y el $\delta^{18}\text{O}$ existe una relación compleja que depende de otros factores, como son la mezcla entre el agua del mar y aguas meteóricas o el balance entre evaporación y precipitación, por lo que los isótopos de O podrían tener junto con la información obtenida sobre paleotemperatura un potencial uso como indicadores del origen de masas de agua oceánicas (e.g. Renard, 1986, 1987).

En el caso del tránsito K/T se han podido establecer paleotemperaturas a partir del estudio sobre foraminíferos o incluso sobre "fracción fina" (compuesta esencialmente por nannofósiles), siempre que los resultados obtenidos del estudio de ésta hayan podido contrastarse con los derivados de los foraminíferos. Ello ha requerido, además, un perfecto estado de conservación para evitar el posible efecto diagenético (Boersma et al., 1979; Hsü et al., 1982; Shackleton et al., 1984; Zachos y Arthur, 1986).

En la sección de Zumaya, Mount et al. (1986) han realizado un estudio isotópico sobre la muestra total haciendo un interpretación del $\delta^{18}\text{O}$ en función de la paleotemperatura. Posteriormente Margolis et al. (1987) consideran los posibles efectos diagenéticos en esta sección sin llegar a interpretar las variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ en términos de paleotemperaturas absolutas. Sin embargo tanto ellos como otros autores (e. g. Renard et al., 1982, Barrera y Savin, 1986; Renard, 1986; Keller y Lindinger, 1989) consideran que la diagénesis no elimina por completo la influencia que, sobre el $\delta^{18}\text{O}$, ejercen los cambios paleoceanográficos. En las secciones estudiadas, los resultados obtenidos (Fig. V.55 y V.56) muestran que únicamente en Monte Urko los efectos postdeposicionales pudieron eliminar casi por completo el registro paleoambiental del $\delta^{18}\text{O}$. En esta sección los valores del $\delta^{18}\text{O}$ son los más negativos y más diferentes de los que se obtienen en sedimentos semiconsolidados de la misma edad. La evolución de la curva del $\delta^{18}\text{O}$ es contraria a la obtenida para las restantes secciones. Existe, además, una correlación negativa entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$ ($r = -0.17$ para 15 muestras), por lo que las variaciones no parecen responder a cambios paleoambientales, sino más bien a diferencias en los efectos postdeposicionales.

El resto de las secuencias de la Cuenca Vasco-Cantábrica muestran, a grandes rasgos, un evolución similar en la curva del $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. V.56), disminuyendo los valores al atravesar el límite K/T. Aunque pudiera existir también una influencia diagenética, ésta no parece tan acusada como en el caso de Monte Urko. En estas secciones se ha obtenido, por el contrario,

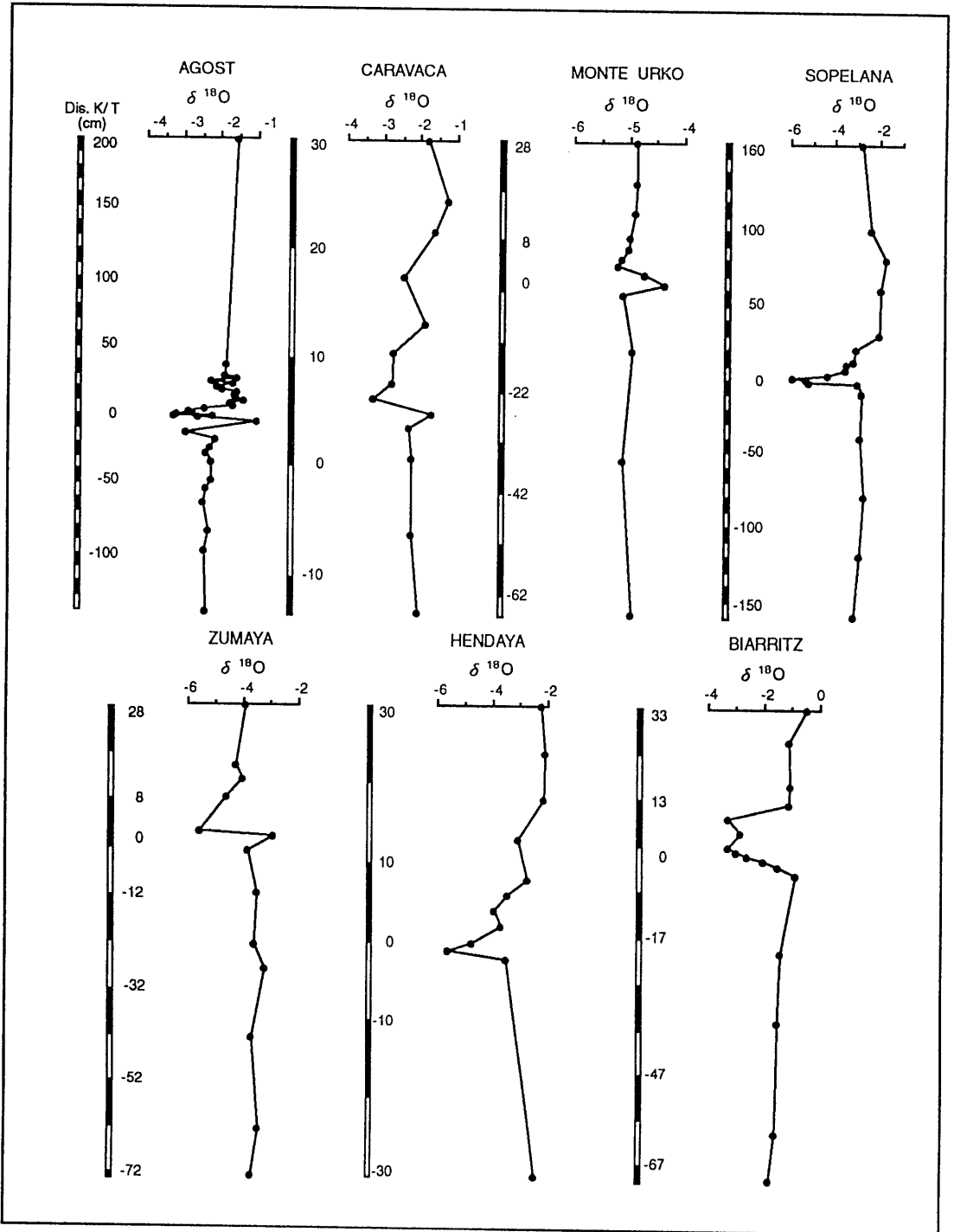


Fig. V.55. Variación del $\delta^{18}\text{O}$ en las secciones estudiadas.

una mejor correlación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$: $r = 0.67$ en Sopelana para 19 muestras, $r = 0.82$ en Zumaya para 15 muestras, $r = 0.51$ en Hendaya para 12 muestras y $r = 0.81$ en Biarritz para 18 muestras, lo que representa un nivel de significación del 99%, superior al 99.9%, del 90% y del 99.9%, respectivamente.

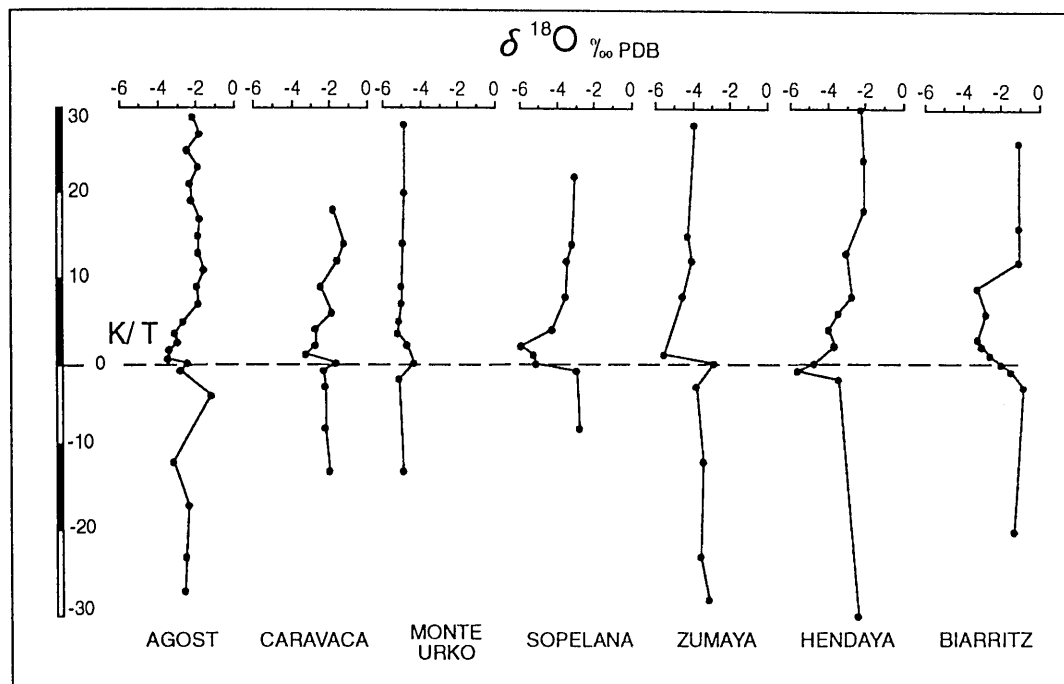


Fig. V.56. Comparación de las variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ en las secciones estudiadas. Se ha considerado un intervalo de 60 cm.

Renard et al. (1982) observan que los valores medios obtenidos en secciones procedentes del Atlántico Norte son diferentes a los del Atlántico Sur-Tethys, lo que tendría un significado paleoambiental. Sugieren, además, diferencias de temperatura entre ambas áreas lo que implicaría una comunicación restringida entre ellas.

Según los resultados obtenidos estas secciones se situarían, de acuerdo con el esquema de Renard et al. (1982), dentro del área de influencia del Atlántico Sur-Tethys. La sección de Biarritz es una excepción ya que el comportamiento descrito es válido para el Maastrichtiense; las muestras del Daniense, en cambio, presentan valores que reflejarían la influencia del Atlántico Norte. Este hecho ha sido mostrado por Renard et al. (1982) y Delacotte (1982). A pesar de que en nuestro estudio el intervalo muestreado ha sido mucho más reducido, puede también observarse cómo en las muestras del Daniense situadas por encima de las arcillas del límite K/T (unos 10 cm) los valores del $\delta^{18}\text{O}$ son inferiores a los del Maastrichtiense. En Zumaya y Hendaya la influencia del Atlántico Sur-Tethys ha sido mostrada por Aquilina (1986) y Hadji (1986) respectivamente. La situación que obtenemos a partir de este estudio es comparable aunque, como en Biarritz, hay que tener en cuenta que el intervalo muestreado es mucho menor.

En las secciones de Agost y Caravaca (Cordillera Bética) los resultados obtenidos son acordes con los correspondientes a áreas del Atlántico Sur-Tethys. La correlación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$ es baja (su nivel de significación es inferior al 90%): $r = 0.38$ en Caravaca para 14 muestras y $r = 0.21$ en Agost para 34 muestras. Sin embargo para el Daniense existe un cierto paralelismo entre las curvas del valor del $\delta^{18}\text{O}$ de ambas secciones, lo que podría indicar una evolución similar en las condiciones paleoambientales a pesar de que los efectos diagenéticos hubieran producido una modificación significativa en los valores del $\delta^{18}\text{O}$.

En términos paleoclimáticos, los valores obtenidos podrían representar un período más cálido para el comienzo del Daniense. Zachos et al. (1984) y Zachos y Arthur (1986), en un estudio de muestras obtenidas por el DSDP y sobre las que realizaron un exhaustivo control de efectos diagenéticos, no encuentran que se produzca un calentamiento o enfriamiento significativos al atravesar el límite K/T. Por ello, interpretar la disminución de los valores del $\delta^{18}\text{O}$ en función de la paleotemperatura resulta aventurado. Sin embargo, otros autores (Stott y Kenett, 1990), en un detallado estudio isotópico en Maud Rise (ODP Holes 689B y 690C), señalaron un calentamiento en la zona Antártica durante el Cretácico superior, así como un enfriamiento en esas latitudes justo en el Cretácico terminal que continuó hasta el comienzo del Paleoceno. Aunque como proponen estos autores, cualquier consideración sobre un cambio paleoclimático en relación con el tránsito K/T habría de tener en cuenta las variaciones acaecidas antes del evento catastrófico, los resultados no indican cambios importantes en el intervalo muestreado del Maastrichtiense terminal. Por el contrario, el límite K/T está marcado por una disminución del $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. V.56) lo que podría indicar un calentamiento global. La disminución de los valores isotópicos en los niveles suprayacentes (Tabla IV.53) correspondería con un período más frío. Estas variaciones podrían relacionarse con las oscilaciones climáticas generadas por las fluctuaciones de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera debidas a los rápidos cambios en la productividad biológica que siguieron al evento catastrófico del K/T, de acuerdo con el modelo de Hollander et al. (1993) comentado anteriormente.

Como **conclusiones** más significativas se pueden resumir las siguientes:

1. Dado que la composición del carbonato en las muestras analizadas corresponde esencialmente a nannoplancton, los cambios del $\delta^{13}\text{C}$ detectados en el Daniense basal pueden considerarse -al igual que en otras secciones de esta edad- como el reflejo de las variaciones en la composición isotópica del CO_2 disuelto en las aguas superficiales.
2. Las variaciones del $\delta^{13}\text{C}$ en las muestras estudiadas son la consecuencia del significativo descenso en la productividad biológica en el tránsito K/T.
3. El hecho de que la señal isotópica del C se mantuviera negativa durante un cierto período del Daniense basal puede explicarse por la influencia de la descomposición bacteriana del fitoplancton, de acuerdo con Hsü y McKenzie (1990).

4. El $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica (kerógeno) también indica las fluctuaciones medioambientales relacionadas con el K/T. El aumento del $\delta^{13}\text{C}$ del kerógeno y la disminución del $\Delta [\delta^{13}\text{C} (\text{carbonato-kerógeno})]$ serían consecuencia del intenso florecimiento del fitoplancton en el Daniense basal, según el modelo de Hollander et al. (1993).
5. En las secciones estudiadas -excepto Monte Urko- los efectos postdeposicionales no han modificado sustancialmente el registro paleoambiental del $\delta^{18}\text{O}$, por lo que es posible realizar consideraciones paleoclimáticas.
6. El límite K/T está caracterizado por una disminución de los valores del $\delta^{18}\text{O}$ lo que podría indicar un calentamiento global; por el contrario, los valores isotópicos en los niveles suprayacentes serían concordantes con un período más frío. Estos cambios estarían relacionados con las variaciones climáticas generadas por las fluctuaciones de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera, debidas a los bruscos cambios en la productividad biológica que siguieron al evento catastrófico del K/T (Hollander et al., op. cit.)

V.3.5. LOS ISOTOPOS DE ESTRONCIO: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

El estroncio presenta cuatro isótopos estables en la naturaleza, de los cuales el ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.87%) y ^{88}Sr (82.53%) tienen una abundancia constante, mientras que la del ^{87}Sr (7.04%) ha sufrido modificaciones a lo largo del tiempo debido al incremento de ^{87}Sr derivado de la desintegración radioactiva del ^{87}Rb . Este hecho implica que la composición isotópica del Sr (expresada convencionalmente como $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sea un buen indicador de diversos procesos geológicos.

En el caso de los sedimentos pelágicos, los minerales de origen autigénico (carbonatos, sulfuros, óxidos, etc.) tienen una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ idéntica a la del agua del mar en la que se forman. En cambio, los de origen alóctono, que son transportados al océano como partículas detríticas, poseen un valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que depende de su edad y de su relación Rb/Sr (Faure, 1977, 1986).

Entre los minerales autigénicos los más interesantes a considerar en medios pelágicos, dada su abundancia, son los carbonatos.

Durante la precipitación del carbonato no se produce un fraccionamiento de los isótopos de Sr, por lo que éstos reflejan la composición isotópica del Sr del agua del mar (Veizer y Compston, 1974). El Sr, aunque con una ligera variación con la profundidad y salinidad, tiene una concentración relativamente elevada en el agua del mar (Bernat et al., 1972; Brass y Turekian, 1974) y un tiempo de residencia (unos $4 \cdot 10^6$ años) mucho mayor que su tiempo de mezcla en el océano (10^3 años, Broecker, 1963; Goldberg, 1963), por lo que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua del mar es constante para un momento dado. Por otra parte, el Rb, que no entra en la red de los carbonatos, tiene una concentración en el agua del mar

muy baja (120 ppb) y una vida media comparativamente larga ($4.89 \cdot 10^{10}$ años), por lo que aporta cantidades insignificantes de Sr durante su tiempo de residencia en el océano.

La relación isotópica del Sr en el agua del mar está determinada, por tanto, por la relación isotópica del material que suministre el Sr.

Veizer (1989) distingue como principales fuentes de aporte de Sr al océano las siguientes:

- Drenaje por aguas superficiales, principalmente a través de la descarga por los ríos. Dependiendo de factores geológicos y climáticos la concentración en Sr y su composición isotópica es variable (e. g. Brass, 1976; Wadleigh et al., 1985; Goldstein y Jacobsen, 1987; Palmer y Edmond, 1989).

- Drenaje por aguas subterráneas (e. g. Chaudhuri y Clauer, 1986).

- Interacción entre el agua del mar y la corteza oceánica, tanto a nivel de las dorsales como por la alteración de la propia corteza oceánica (e. g. Elderfield y Greaves, 1981; Michard et al., 1984; Palmer y Edmond, 1989).

- Flujo diagenético, debido a que los procesos de recristalización diagenética implican una pérdida de Sr (e. g. Elderfield y Gieskes, 1982; Palmer y Elderfield, 1985).

La relación isotópica del Sr en los carbonatos pelágicos registra, pues, la importancia relativa de las distintas fuentes a lo largo del tiempo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una evaluación más exacta de esta relación requiere un control de los posibles efectos diagenéticos. Aunque si bien la recristalización diagenética tiene un notable efecto sobre la concentración del Sr en el carbonato (Baker et al., 1982), ésta no afecta prácticamente a la relación isotópica del Sr (Elderfield y Gieskes, 1982). Este hecho es más importante, en cambio, si el carbonato coexiste con minerales con los que pueda intercambiar Sr. Según Elderfield y Gieskes (1982), el principal proceso que puede afectar a la relación isotópica del Sr es la alteración de material volcánico que pueda encontrarse disperso en el sedimento, lo que altera sensiblemente la composición isotópica del Sr en las aguas intersticiales.

La elaboración de las curvas de la variación isotópica del Sr a lo largo del tiempo ha requerido una precisa evaluación de los posibles efectos diagenéticos. Por ello se han empleado generalmente foraminíferos en buen estado de conservación, evaluado mediante Microscopía Electrónica de Barrido, medida de la relación Sr/Ca y estudio de la relación isotópica en aguas intersticiales. En todas ellas (e. g. Burke et al., 1982; DePaolo e Ingram, 1985; Koepnick et al., 1985; Palmer y Elderfield, 1985; Elderfield, 1986; Hess et al., 1986; DePaolo, 1987) se ha obtenido un incremento de la relación isotópica del Sr en el límite K/T. En este punto la curva presenta una inflexión que separa una tendencia ascendente, con valores altos, al final del Cretácico de una tendencia hacia valores más bajos o relativamente estables durante el Terciario (Fig V.57). Estos cambios reflejan la interacción de diversos parámetros tales como la naturaleza de las áreas emergidas, nivel del mar, clima, actividad hidrotermal, etc., aunque el escenario concreto a partir del que se originan los valores es siempre difícil de precisar.

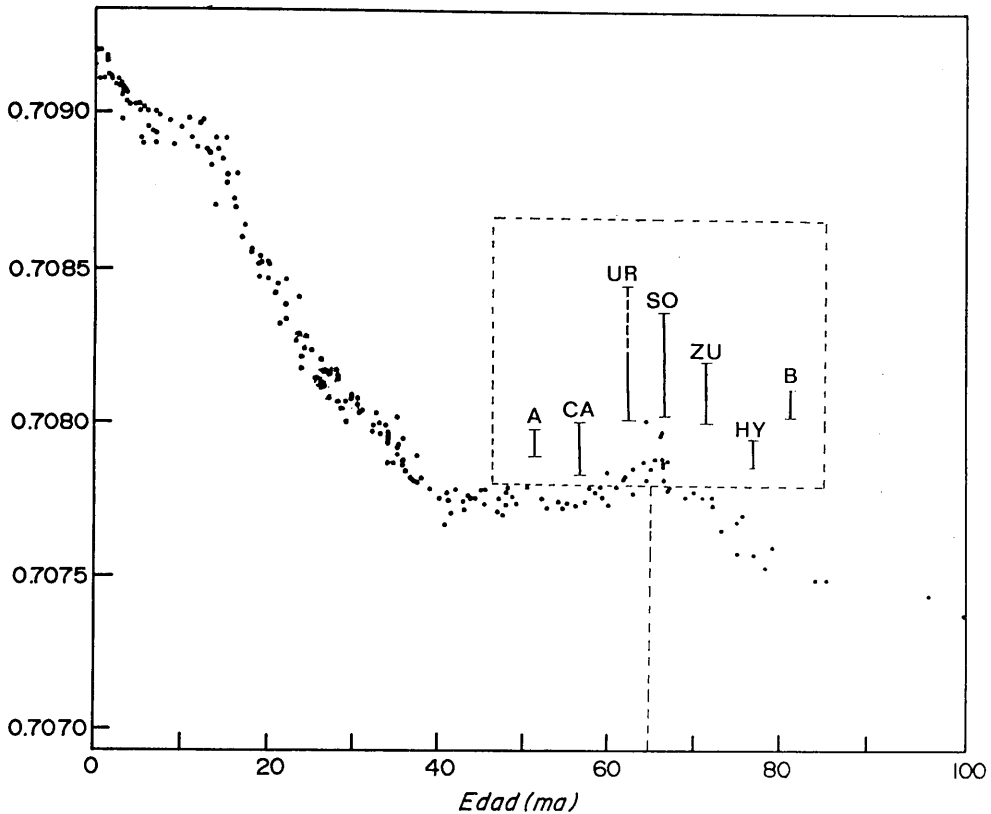


Fig. V.57. Curva de variación de la composición isotópica del Sr (Elderfield, 1986) y representación del rango de valores obtenidos en las diversas secciones estudiadas. A: Agost, CA: Caravaca, UR: Monte Urko, SO: Sopelana, ZU: Zumaya, HY: Hendaya, B: Biarritz.

En el caso de las secciones estudiadas en esta Tesis, se han realizado análisis de la fracción carbonatada sobre el carbonato total, dada la escasez de foraminíferos en las muestras terciarias, y sobre la no carbonatada, representada esencialmente por la fracción silicatada (Fig. V.58 y V.59). En consecuencia el análisis sobre el carbonato total implica que deban tenerse en cuenta los posibles efectos diagenéticos.

A pesar de que el intervalo en el que se han realizado estos análisis ha sido muy reducido, nunca por debajo de 65 cm bajo el límite K/T o por encima de unos 40 cm sobre éste, en el análisis de la *fracción carbonatada* en las secuencias de Agost, Caravaca (a excepción de una muestra cretácica) y Hendaya se han obtenido valores comparables a los indicados en la curva general de evolución de la relación isotópica del Sr (Fig. V.57). En el resto de las secciones el rango de valores obtenidos es comparativamente más alto (Fig. V.57)

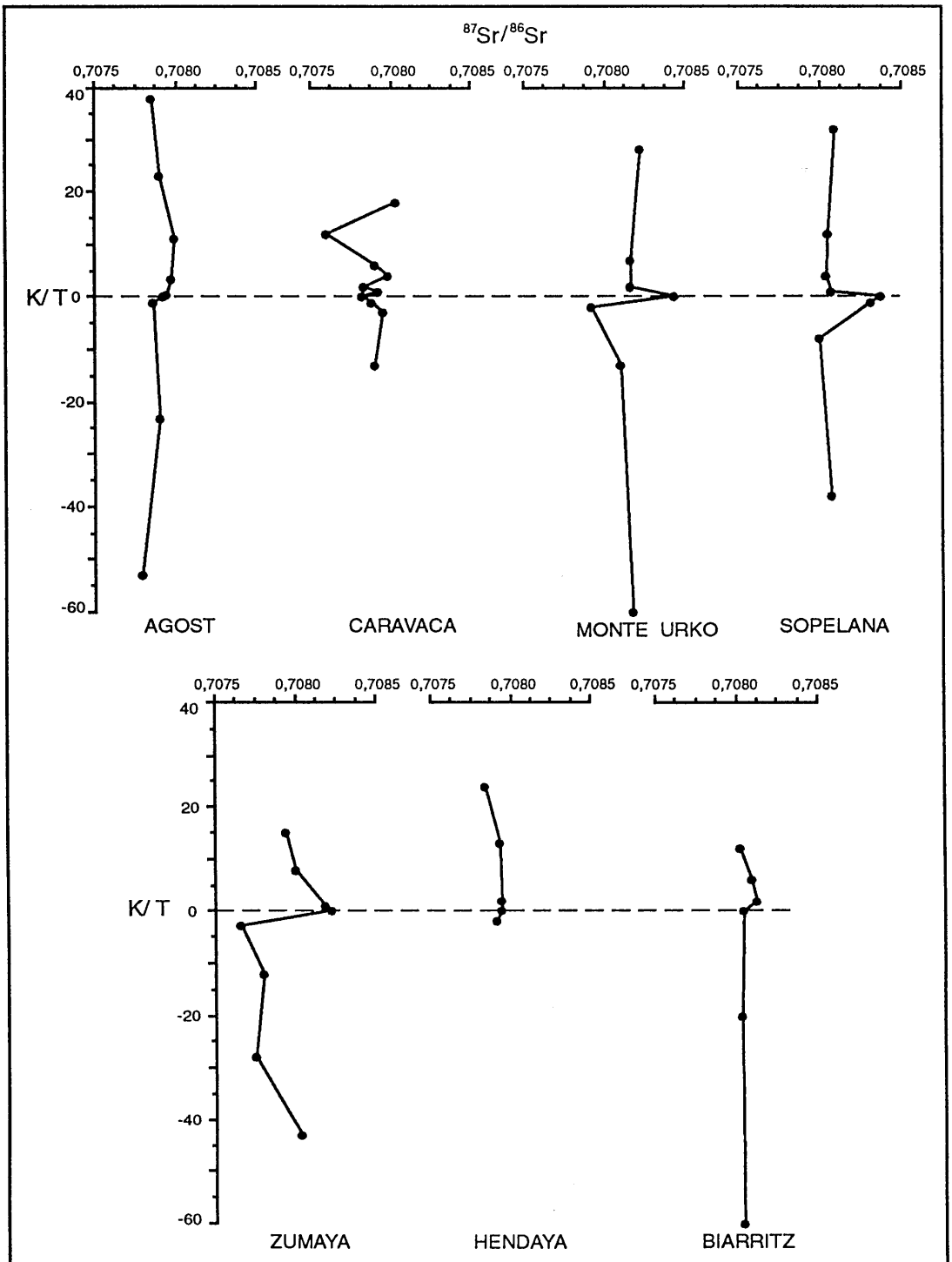


Fig. V.58. Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, medida sobre la fracción carbonatada, en las muestras estudiadas.

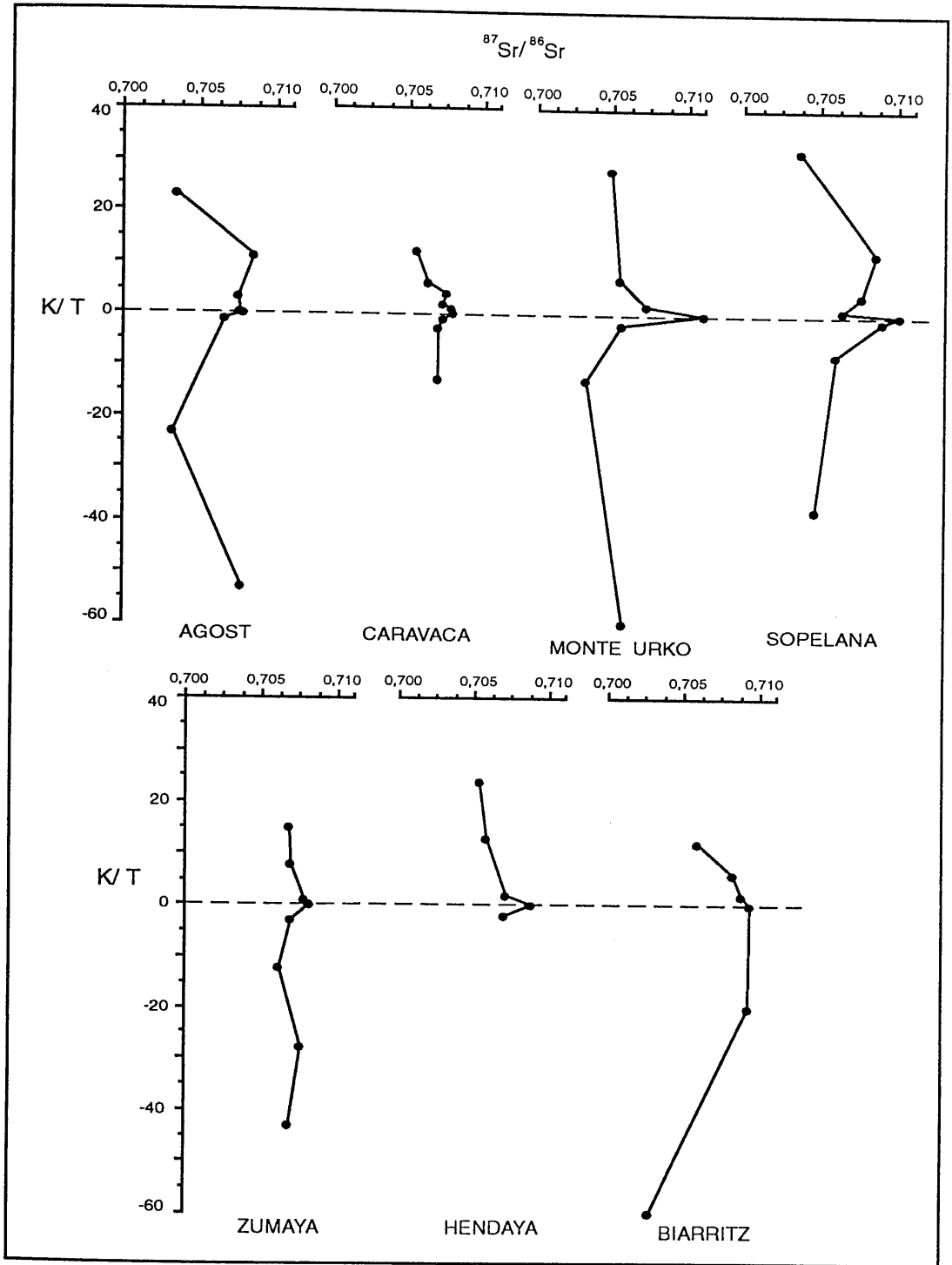


Fig. V.59. Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, medida sobre la fracción silicatada, en las muestras estudiadas.

Aunque no se descartan ligeras modificaciones en los valores debidas a efectos diagenéticos o incluso a problemas analíticos (pues el ataque ácido de las muestras con un bajo porcentaje de carbonatos, ha podido afectar a componentes no carbonatados), es significativo el hecho de que en la mayor parte de las secciones se produce un ligero incremento de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el límite K/T (Monte Urko, Sopelana, Zumaya y Hendaya) o en las muestras situadas inmediatamente por encima como sucede en la sección de Agost (Fig. V.58).

De hecho, a partir del estudio de muestras de foraminíferos procedentes de sondeos del DSDP, Martin y MacDougall (1991) han registrado un pequeño, pero brusco, incremento en esta relación sobreimpuesto a la inflexión general de la curva de evolución de la relación isotópica del Sr durante el período del tránsito K/T. Por ello, las variaciones isotópicas encontradas por nosotros y expuestas anteriormente, son concordantes con lo expresado por estos autores y parecen ser, por tanto, un hecho generalizado.

El aumento de esta relación en el nivel del límite K/T reflejaría un rápido aporte de ^{87}Sr radiogénico a la cuenca en este momento. Este hecho ha sido explicado considerando diversas hipótesis. Javoy y Courtillot (1989) detectan también un aumento de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y proponen que éste ocurrió durante un período de unos 2 ma como resultado de un episodio de intenso vulcanismo ácido que precedió al vulcanismo de los Deccan Trapp. Este originaría una amplia distribución de cenizas que, una vez depositadas en el océano, causarían las anomalías isotópicas. Esta hipótesis parece, en principio, menos adecuada pues un vulcanismo de esta magnitud debería haber quedado reflejado más claramente en el registro geológico y no sólo por la señal isotópica del Sr. Por otra parte Nelson et al. (1991) consideran, a partir del estudio sobre foraminíferos en la sección de Biarritz, que el incremento en la relación isotópica del Sr se inicia unos 90 m por debajo del límite y proponen un aumento del flujo de Sr al océano durante 1 ma.

En el marco de una hipótesis extraterrestre, Martin y MacDougall (1991) estudiaron las posibles fuentes de Sr y rechazan como tales tanto el posible cuerpo extraterrestre como el material de la zona de impacto o las cenizas producto de combustión que se han detectado en algunas de las secciones de esta edad, ya que todas ellas aportarían cantidades mínimas de Sr en comparación con el requerido para aumentar su relación isotópica en el océano. MacDougall (1988) y Martin y MacDougall (1991) consideran que es el aumento de la meteorización continental el responsable de este hecho, debido al efecto de la lluvia ácida producida tras el impacto de un cuerpo extraterrestre (Prinn y Fegley, 1987).

Teniendo en cuenta, pues, que se trata de una fuente terrestre, el aporte ha de provenir necesariamente de la corteza continental donde la cantidad de ^{87}Sr es mayor ya que la relación Rb/Sr es comparativamente más elevada que en la corteza oceánica o en el manto.

En la sección de Caravaca no se ha detectado tal incremento en la muestra del límite, hecho que se observa en el resto de secciones estudiadas, lo cual parece indicar que se debe a un posible efecto de los procesos diagenéticos, durante los cuales el carbonato ha podido intercambiar Sr con partículas adyacentes de menor relación isotópica en el Sr. Por otra parte, en las secciones de Caravaca y Biarritz se han analizado muestras cretácicas (CA-10 y B-11) que presentan valores anómalos muy alejados del rango esperado por lo que podría considerarse una explicación similar.

Además del estudio de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en la fracción carbonatada es interesante considerar los valores obtenidos del análisis de la *fracción silicatada* (Fig. V.59). En este caso la composición del Sr muestra una gran variabilidad. Dash (1969) analizando diversas muestras de minerales alóctonos en distintas partes en el océano encontró valores desde 0.7044 a 0.7429. Este hecho indica que la composición isotópica de la fracción alóctona no se equilibra isotópicamente con el agua del mar y constituye, por consiguiente, un registro de la fuente de los sedimentos. La relación global obtenida depende, por tanto, de las proporciones relativas de los distintos componentes en esta fracción. Los productos derivados de rocas ácidas antiguas en áreas continentales tienen una relación de 0.720 ± 0.005 , mientras que los productos de alteración de rocas de composición basáltica se aproximan a 0.704 ± 0.002 (Faure, 1977).

Aunque los valores concretos de la relación isotópica del Sr son función de la edad de la roca fuente para un momento considerado, hay que tener en cuenta que los valores de la corteza continental son netamente más elevados que los que corresponden al manto, como se ha discutido anteriormente. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la fracción no carbonatada, aún considerando que otras fases autigénicas han podido contribuir en el resultado finalmente obtenido, puede ofrecer, en general, información sobre la importancia relativa de las posibles fuentes de Sr.

En todas las secciones estudiadas existe un significativo incremento de esta relación en la fracción no carbonatada (Fig V.59). Este hecho puede explicarse por un aumento relativo de las proporciones de material de composición ácida en el aporte normal de sedimentos a la cuenca, que disminuye, por otra parte, al alejarnos del límite K/T. Tal incremento sería la consecuencia de una mayor meteorización continental que haría aumentar las proporciones relativas de material procedente del continente con una relación isotópica más elevada.

Como *conclusiones* se puede establecer lo siguiente:

1. Los análisis isotópicos en la fracción carbonatada muestran un aumento de la relación isotópica del Sr en el océano en el límite K/T. Ello requeriría un mayor aporte de Sr radiogénico a las cuencas, que puede ser explicado por el aumento de la meteorización química en las áreas emergidas durante un período de lluvia ácida relacionada con el evento del K/T.
2. En Caravaca y Biarritz se observa un descenso de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el límite K/T, que puede relacionarse con la influencia de la alteración postdeposicional de material con una baja relación isotópica.
3. En la fracción silicatada se ha detectado un incremento en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que podría deberse al aumento de la alteración química y física que favorecerían un aumento de los aportes detríticos al océano.

V.3.6. LOS ISOTOPOS DE Sm-Nd

La relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ha variado a lo largo del tiempo debido a la desintegración radioactiva del ^{147}Sm que produce el isótopo ^{143}Nd .

Los tiempos de residencia del Sm y Nd son de unos 300 años (Golberg et al., 1963), lo que implica que la composición isotópica del Nd no es, como en el caso del Sr, homogénea en los océanos (e. g. Faure, 1986). Aunque se ha podido observar una variación a lo largo del tiempo (Shaw y Wasserburg, 1985), la composición isotópica del Nd en el agua del mar varía regionalmente y depende de la edad y de la relación Sm/Nd de las rocas que han actuado como área fuente (e. g. Goldstein y Jacobsen, 1987). Así por ejemplo, la relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en el océano Atlántico es menor que en el océano Pacífico (Piepgras y Wasserburg, 1980), lo que tiene un uso potencial como indicador de las masas de agua oceánicas (Piepgras y Wasserburg, 1982, 1987). Esta relación isotópica del Nd en el océano puede ser calculada a partir de minerales autigénicos, como carbonatos o fosfatos, que reflejan la composición isotópica del Nd de las aguas en las que se formaron.

Esta línea de trabajo está recién comenzada en esta Tesis. Los datos que se han presentado en la Tabla IV.56 son preliminares, estando pendiente de iniciar el estudio sistemático en los niveles del límite K/T y en los adyacentes.

En el caso de algunas de las secciones estratigráficas estudiadas en esta Memoria, se dispone, por el momento, de datos obtenidos de la muestra total, por lo que la composición isotópica del Nd es el reflejo tanto de la composición isotópica de los minerales autigénicos como de la correspondiente a los aportes detríticos. En cualquier caso se han podido observar algunas variaciones significativas

De una parte la relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en la sección de Agost es más alta que en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica, consecuencia probable de sus diferentes áreas fuente en el aporte de sedimentos, así como de un origen en diferentes masas de agua oceánicas. Por otra parte en las secciones de Zumaya y Biarritz las muestras cretácicas presentan una relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ más baja que las terciarias, lo que puede estar relacionado con un ligero cambio en la naturaleza de los aportes.

En Agost y Zumaya, donde se dispone de análisis de las muestras más próximas al límite K/T y de algunas de las más alejadas de éste, se ha observado una disminución de la relación isotópica por encima del límite, lo que puede sugerir un cambio significativo en la naturaleza de estos materiales y/o condiciones de depósito.

V.4. COMPARACION CON OTROS INTERVALOS TEMPORALES

El tránsito K/T difiere desde el punto de vista mineralógico y geoquímico de otras discontinuidades geológicas. Sin embargo, otros momentos de grandes extinciones faunísticas a lo largo de la historia de la Tierra -como el límite Frasnense-Fameniense (Devónico superior), Pérmico-Triásico, Triásico-Jurásico o, incluso momentos de extinciones menores, como el Cenomaniense-Turonense- han despertado también un notable interés por la posible presencia de anomalías de Ir y su relación con impactos extraterrestres (e. g. Sepkoski, 1989; Orth et al., 1981). No obstante, el tránsito K/T ha contado en los últimos años con una mayor atención que otras discontinuidades, lo que ha supuesto en la práctica un mejor control de las anomalías mineralógicas y geoquímicas.

Hasta el momento no se han descrito anomalías comparables. Así, en el límite Pérmico-Triásico se produjo una de las mayores extinciones de la historia geológica. De acuerdo con Sepkoski (1989), en el límite K/T se extinguieron un 47% de los géneros y el 77% de las especies mientras que en el Pérmico-Triásico lo hicieron un 84% de los géneros y un 95% de las especies. En este límite algunos autores han detectado anomalías de Ir en secciones en China (Sun et al., 1984; Xu et al., 1985; Chai et al., 1986; Xu y Yan, 1991). Sin embargo, el análisis de las mismas secciones en otros laboratorios ha puesto de manifiesto que no se alcanzan más de 100 ppT (Asaro et al., 1982; Clark et al., 1986; Boclet et al., 1988; Zhou y Kyte, 1988). Holser y Magaritz (1992) han realizado un estudio comparado de ambos límites y ponen de manifiesto que otros elementos traza -como Co, Cr o Ni- tampoco alcanzan concentraciones elevadas y, en ningún caso, éstas son próximas a las condriticas. Estos autores concluyen que ambos límites difieren en más aspectos de los que tienen en común, excepto en corresponder a dos eventos de extinción en masa.

Los sedimentos del límite K/T se diferencian también de los de otras discontinuidades y sedimentos en general. En el Apartado V.3.1 de esta Tesis se han comparado los contenidos geoquímicos del límite K/T con los de shales (Turekian y Wedepohl, 1961), lo que proporciona una idea de la magnitud de las anomalías detectadas. En el Capítulo de Resultados (Apartado IV.2) de esta Memoria se han presentado también los resultados obtenidos del estudio de otros intervalos temporales. Estos sedimentos no son objeto de un estudio en profundidad, ni se pretende abordar en esta Tesis la problemática de otras discontinuidades. Por el contrario, constituye una línea de investigación recién iniciada, paralelamente al desarrollo de esta Tesis. No obstante, un estudio comparativo preliminar del límite K/T con estos intervalos puede resultar significativo.

Así, el *tránsito Paleoceno-Eoceno* (P/E) se relaciona con cambios globales importantes. Corresponde también a un período de extinción faunística en el que los foraminíferos bentónicos, poco afectados por la extinción finicretácica, sufren una extinción de considerable importancia (Tjalsma y Lohmann, 1983; Miller et al., 1987). Esta discontinuidad se relaciona con importantes cambios paleoceanográficos y paleoambientales inducidos, en general, por cambios tectónicos a escala global. Rea et al. (1990) proponen que éstos ocasionarían un incremento del vulcanismo y de la actividad hidrotermal con el consiguiente aumento del CO₂ atmosférico y calentamiento global. Dicho calentamiento supondría una reducción de los gradientes de temperatura entre los Polos y el Ecuador, reduciéndose así la circulación atmosférica. El incremento en la evaporación implicaría también cambios en la salinidad y en la circulación oceánicas.

En definitiva, un período de reorganización tectónica se traduce en un aumento de las actividades volcánica (White y McKenzie, 1989) e hidrotermal (Olivarez y Owen, 1989). El registro geoquímico de esta discontinuidad ofrece cambios que pueden correlacionarse con los fenómenos acaecidos en esta época, aunque las anomalías geoquímicas no son de la magnitud de las del límite K/T (Fig. V.60). Así, por ejemplo, no se han detectado anomalías de Ir y, en ningún caso, se han encontrado esférulas, a pesar de que esta época se relaciona con un período de mayor intensidad de la actividad volcánica-hidrotermal. Es significativo, en cambio, el hecho de que en los sedimentos adyacentes al límite K/T en la sección de Zumaya no aparezcan esmectitas, mientras que en el tránsito Paleoceno-Eoceno, en la misma sección, sí se han observado, posiblemente en conexión con la alteración de rocas volcánicas y con el aumento de la actividad volcánica-hidrotermal en este período. No hay que descartar también como posible causante de este hecho, la disminución del grado de diagénesis en los sedimentos del Paleoceno y Eoceno, en contraposición a lo acaecido en los del Cretácico y Terciario basal en los que se alcanzaron valores diagenéticos compatibles con la presencia de interestratificados R1 illita-esmectita (Apartado V.1.2 de esta Tesis).

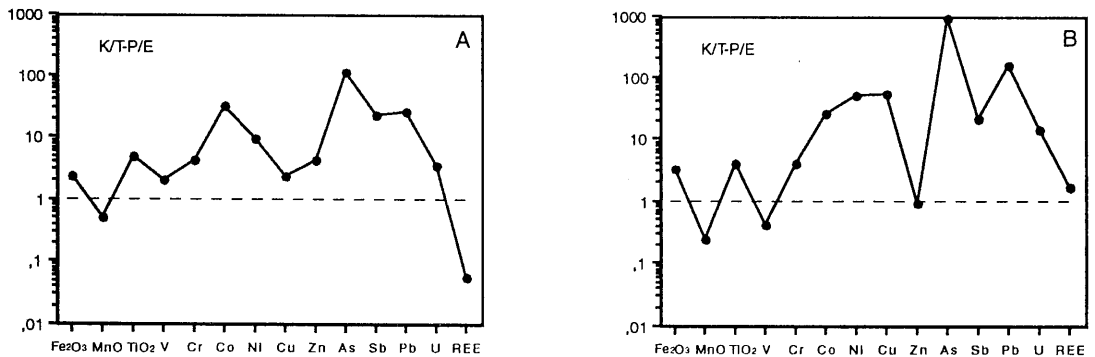


Fig. V.60. Normalización para diversos elementos del límite K/T respecto al límite P/E. A: Caravaca (se ha considerado la muestra CA-20 para el intervalo P/E); B: Zumaya (se ha considerado la muestra ZU-19.5 para el intervalo P/E)

Por otro lado, los rangos de concentración de elementos traza obtenidos tanto en Zumaya como en Caravaca para los sedimentos de los intervalos muestreados, Maastrichtiense-Daniense y Paleoceno-Eoceno, difieren claramente debido a la magnitud de la anomalía de límite K/T (Tabla V.19)

A pesar de que las condiciones de oxidación-reducción durante el depósito de la lámina de sedimento del límite K/T han desempeñado un papel importante en la concentración de determinados elementos, como se ha indicado en el Apartado V.3.1, la formación de sulfuros no parece explicar, por sí sola, estas anomalías geoquímicas. El hecho de que durante el tránsito Paleoceno-Eoceno la influencia hidrotermal y la erosión continental pudieran haber sido importantes y que, en ningún caso, se hayan detectado fuertes anomalías geoquímicas en estos sedimentos sugiere que, además de los fenómenos volcánicos u otros relacionados con causas terrestres, en los sedimentos de límite K/T ha podido tener una influencia importante la presencia de una fuente anómalamente enriquecida en ciertos elementos (Ir, otros PGE, Fe, Cr, Co, Ni), como pudo ser el caso de material extraterrestre.

Tabla V.19. Rango de concentración de diversos elementos en Caravaca y Zumaya para el intervalo Maastrichtiense-Daniense y Paleoceno-Eoceno. (Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 en %, el resto de los elementos en ppm. Todos ellos recalculados según el porcentaje en carbonatos).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As
Caravaca P/E	80-195	79-210	7-26	50-459	18-135	70-231	<2-28
Zumaya P/E	102-168	99-141	8-40	40-215	11-167	85-230	<2-21
Caravaca K/T	187-319	148-870	13-399	79-1380	40-263	144-1008	<2-736
Zumaya K/T	70-21	115-419	20-614	64-2036	28-605	76-208	7-12959
	Sb	REE	Pb	U	Fe_2O_3	TiO_2	MnO
Caravaca P/E	0.66-1.89	155-268	<2-52	2.7-6.6	2.4-6	0.53-0.80	0.02-0.49
Zumaya P/E	1.30-3.40	84-165	<2-90	1.8-2.9	3.3-9	0.55-0.77	0.01-0.16
Caravaca K/T	0.7-15.3	13-244	3-166	2-14	6.0-13	0.70-3.94	0.02-0.61
Zumaya K/T	1.5-66	159-228	12-1008	3-32	5.1-25	0.62-3.03	0.01-0.17

Se han estudiado también los sedimentos del *límite Eoceno-Oligoceno* de la sección de Torre Cardela en las Cordilleras Béticas. Este límite ha sido relacionado con fenómenos de impacto, habiendo sido puesta de manifiesto por diversos autores la existencia de microtectitas en los niveles del Eoceno superior (Maurrase y Glass, 1976; Glass y Crosbie, 1982; Keller et al., 1987; Hazel, 1988; Montanari, 1990). La sección estudiada es correlacionable con otras de ésta edad donde existen evidencias de impacto (Canudo et al., 1992b). El estudio detallado de su mineralogía se encuentra actualmente en realización. Sin embargo, el estudio geoquímico ha puesto de manifiesto la existencia de una débil anomalía de Ir en los niveles del Eoceno superior (muestra Tc-1.85b). Se ha detectado igualmente un ligero enriquecimiento en Fe, Ni, Cu, Zn, As y Sb (Tablas IV.67 y IV.68) en relación con muestras adyacentes, enriquecimiento igualmente significativo considerando los resultados normalizados según el porcentaje en carbonatos. La concentración de Ir en estos sedimentos es muy baja comparada con las anomalías del límite K/T, aunque es elevada en relación con lo que cabría esperar en este tipo de sedimentos. Como se discutirá posteriormente, las condiciones de depósito de baja velocidad de sedimentación y la presencia de óxidos pueden resultar mecanismos eficaces para la concentración de metales. No obstante, no son éstas las condiciones de depósito de estos sedimentos por lo que la concentración de Ir, por tanto, sugiere la existencia de una relación entre dicha anomalía y un fenómeno extraterrestre.

Se han analizado además *otros tipos de sedimentos* cuyos resultados pueden ser también significativos. Así, en determinadas muestras se han detectado elevadas concentraciones de elementos traza (Tablas IV.71 a IV.75) como en *oolitos ferruginosos* (muestra Oo), *sedimentos de hard ground* (muestra NB-1), *oncolitos pelágicos* (muestra C-PB) o en las *envueltas oncolíticas de ammonites* (SQ-1). En estos sedimentos, los óxidos de Fe y de Mn constituyen un mecanismo eficaz de extracción de metales del agua del mar. Así en la muestra NB-1 la concentración de Mn explicaría los altos contenidos en elementos traza, dado que los óxidos de este elemento pueden incorporar cantidades considerables de Co, por

ejemplo, debido a la oxidación Co^{2+} a Co^{3+} (e. g. Murray y Dillard, 1979). En este mismo sentido podrían explicarse las elevadas concentraciones en Ce, ya que su oxidación también permite su incorporación a los óxidos de Mn (De Baar et al., 1985, 1988; Liu et al., 1988). Todo ello, unido a las extremadamente bajas velocidades de sedimentación que se alcanzarían en el depósito de estos sedimentos, podrían explicar estas concentraciones en elementos traza.

En las muestras CP-B y NB-1 se han detectado concentraciones de Ir relativamente elevadas: 0.99 ppb y 0.74 ppb respectivamente (Tabla IV.74). Golberg et al. (1986) ponen de manifiesto también altos contenidos de Ir en sedimentos relacionados con nódulos de Mn. Tanto los óxidos de Mn como los de Fe han podido jugar un papel importante en la oxidación y concentración de metales nobles. En medios de baja velocidad de sedimentación, el propio flujo de material extraterrestre a la Tierra y el papel adicional que habrían desempeñado ciertas fases minerales podrían explicar esta anomalía sin que sea necesario invocar una conexión con fenómenos extraterrestres.

En el resto de las muestras analizadas (PL-HGC, A-14, SR-1 y SS-Y) no se han detectado concentraciones anómalas de elementos traza.

Como *conclusiones* se puede indicar:

1. Anomalías mineralógicas y geoquímicas comparables, en naturaleza y magnitud, a las del límite K/T no se han detectado en las discontinuidades y muestras geológicas estudiadas. En relación con otros intervalos temporales estudiados, se ha detectado un elevado contenido en Ir en sedimentos del Eoceno superior, hecho encontrado también por otros autores en otras secciones de esta edad en niveles con microtectitas, por lo que podría existir relación entre esta anomalía y un fenómeno extraterrestre.
2. En el límite Paleoceno-Eoceno, relacionado con grandes cambios globales y con un incremento de la actividad volcánica-hidrotermal, no se han detectado anomalías geoquímicas de la magnitud de las observadas en el límite K/T, lo que sugiere que, además de la posible contribución volcánica en las anomalías del K/T, otros factores han jugado un papel más importante.
3. Importantes concentraciones de elementos traza -como V, Co, Ni o Fe- pueden alcanzarse en medios pelágicos debido a una baja velocidad de sedimentación y a una activa extracción de metales por los óxidos de Fe y de Mn, aunque en estos casos no se han detectado concentraciones de los elementos del grupo del Pt comparables a las del límite K/T. Ello sugiere que si bien la concentración de elementos traza -exceptuando las anomalías en PGE- no resulta discriminativa de la existencia o no de un impacto, su asociación con otras anomalías (PGE, esférulas) avala un origen para algunos elementos que puede relacionarse con esa causa.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

Como es bien sabido, el tránsito Cretácico-Terciario está caracterizado por una de las mayores extinciones faunísticas acaecidas a lo largo de la historia de la Tierra. Aunque no ha sido objeto de esta Tesis tal extinción ni tratar sobre qué especies encontraron o no su fin en el Cretácico terminal, sí se ha pretendido aportar datos mineralógicos y geoquímicos que contribuyan a avanzar en las hipótesis formuladas sobre el origen de la gran extinción finicretácica. A pesar de que en cada uno de los Apartados del Capítulo de Discusión se han establecido **conclusiones parciales**, se formulan aquí de modo general relacionándolas con los objetivos planteados en este estudio. Conviene añadir que un mismo hecho geoquímico o mineralógico posee diversos significados y, en consecuencia, está conectado con diferentes objetivos.

Objetivo 1. Caracterización geoquímica y mineralógica detallada del Maastrichtiense terminal, del Daniense basal y del límite Cretácico-Terciario en las secciones estudiadas, con objeto de aportar nuevos datos sobre las hipótesis genéticas.

El registro mineralógico y geoquímico en las secciones estudiadas ofrece los siguientes hechos significativos:

- Presencia de esmectitas como casi único mineral de la arcilla en la lámina de sedimento del tránsito K/T en las Cordilleras Béticas. Este mineral está ausente en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica.
- Existe una única asociación de minerales de la arcilla (esmectita-caolinita-ilita-(paligorskita-clorita)) en las secciones de las Cordilleras Béticas, tanto para el Maastrichtiense terminal como para el nivel K/T y para el Daniense basal. Ello es válido también para la Cuenca Vasco-Cantábrica, en la que la asociación mineral es la siguiente: ilita-R1 ilita/esmectita-caolinita-clorita.
- Presencia de esférulas en la lámina de sedimento del límite K/T. Su distribución es la siguiente: de feldespato potásico en las secciones de Agost, Caravaca y, excepcionalmente, en la de Sopelana; de óxidos de hierro en las de Agost, Caravaca y Biarritz; de óxidos de hierro y material nontronítico en Monte Urko, Sopelana y Biarritz; de pirita en la sección de Zumaya.
- Elevadas concentraciones de los elementos del Grupo del Pt, siendo éstas mayores en las secciones de las Cordilleras Béticas que en las de la Cuenca Vasco-Cantábrica.
- Enriquecimiento en el límite K/T de Ni, Cr, Co, Fe, As, Sb, Zn o Pb.
- Cambios en la composición isotópica del C, O y Sr al atravesar el límite K/T.

Estas anomalías no son exclusivas de las secciones estudiadas en esta Tesis, sino que se detectan en la mayoría de las secciones conocidas de esta edad, hecho que sugiere una

relación con un fenómeno de carácter global cuya interpretación es diferente según los autores. Los defensores de la hipótesis volcánica consideran que un episodio volcánico de gran magnitud, como las erupciones basálticas del Deccan, sería el responsable de la extinción faunística y de las anomalías geoquímicas y mineralógicas del K/T. Los partidarios de la hipótesis extraterrestre sostienen, sin embargo, el impacto de un cuerpo extraterrestre como responsable de estos hechos.

A continuación se indica en qué sentido -en nuestra opinión- las conclusiones anteriormente mencionadas pueden apoyar una u otra hipótesis.

Minerales de la arcilla

A pesar de que los minerales de la arcilla son especialmente sensibles a los cambios medioambientales, en el caso del límite K/T es difícil discernir entre una hipótesis u otra considerando únicamente este aspecto.

Ciertamente diversos autores han considerado que la lámina de sedimento del tránsito K/T procede de la alteración de una mezcla pulverizada de material terrestre y extraterrestre originada como consecuencia de un impacto meteorítico. Sin embargo, las asociaciones minerales en el límite K/T difieren de unas secciones a otras. En el caso concreto de las estudiadas en esta Tesis, en las Cordilleras Béticas el límite K/T está representado por un elevado porcentaje de esmectitas, mientras que en la Cuenca Vasco-Cantábrica la asociación de minerales de la arcilla es distinta. Este hecho, así como las diferencias que existen con otras secciones K/T, sugieren un control local de la composición mineralógica. En el mismo sentido debe interpretarse, en nuestra opinión, la igualdad mineralógica del Maastrichtiense terminal, del nivel K/T y del Daniense basal. La analogía de las esmectitas estudiadas con las procedentes de alteración de rocas volcánicas y con las derivadas de la erosión de suelos, así como su igualdad composicional entre las del K/T y las infra y suprayacentes serían argumentos en aval de las causas terrestres. Sin embargo, no puede descartarse que las esmectitas de la lámina del tránsito puedan estar parcialmente relacionadas con la alteración del material precursor de las esférulas, lo que ayudaría a explicar la extremada riqueza en este mineral del K/T. De hecho, en la Cuenca Vasco-Cantábrica se han observado algunas esférulas alteradas a una composición de tipo nontronítico. La ausencia de esmectitas en este ámbito geológico, debida a los efectos diagenéticos, no invalida la conclusión anterior.

Esférulas

Las esférulas del límite K/T son difícilmente reconciliables con una hipótesis volcánica. Un vulcanismo de tipo basáltico, como el propuesto para el final de Cretácico, no sería el adecuado para poner gran cantidad de material en suspensión de manera que éste se distribuyera globalmente. La analogía morfológica de las microcristitas estudiadas en esta Tesis con microtectitas sugiere, por el contrario, que un origen de impacto es más probable. Aunque están diagenéticamente alteradas, las esférulas del límite K/T presentan texturas que avalan un enfriamiento relativamente rápido, concordante también con una génesis debida a impacto. En esta Tesis se pone, además, de manifiesto por primera vez que las esférulas alteradas a óxidos de Fe presentan también texturas fibroso radiadas similares a las de las

esférulas de feldespato potásico. Ello indicaría un precursor común para todas ellas, aunque la historia diagenética haya podido generar diferentes productos de alteración. Por otra parte, también en el curso de esta investigación, se ha descubierto la existencia de núcleos ricos en C en las esférulas de feldespato potásico, los cuales, a pesar de que su composición ha podido estar también afectada por alteración postdeposicional, conservan cierta similitud con venas ricas en C descritas en materiales extraterrestres (ureilitos).

PGE

Las elevadas concentraciones de los elementos del Grupo del Pt han constituido clásicamente una de las pruebas más sólidas a favor de una hipótesis de tipo extraterrestre, aunque su presencia ha sido también explicada en el marco de una hipótesis volcánica. En esta Tesis se han detectado mayores concentraciones en aquellas secciones en las que la lámina K/T está mejor conservada (Agost y Caravaca), mientras que en las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica las anomalías son de menor magnitud probablemente debido al efecto contrario. Estas anomalías, aún teniendo en cuenta la posible removilización durante los procesos de alteración postdeposicional, difícilmente podrían obtenerse a partir de un precursor terrestre. Una fuente volcánica podría aportar también Ir y otros PGE, pero la extracción de altas proporciones de estos elementos a través del vulcanismo resultaría más difícil dado que las concentraciones que se han detectado en aerosoles volcánicos son de poca entidad en relación a una fuente extraterrestre.

Otras anomalías geoquímicas: Ni, Cr, Co, Fe, As, Sb, Zn, Pb.

Las anomalías de otros elementos traza en el límite K/T son explicables fundamentalmente debido a las condiciones extremadamente reductoras creadas tras la extinción de la mayoría de la fauna marina, a la actividad de microorganismos y a la generación de complejos orgánicos. Sin embargo, ciertos elementos -como Ni o Co- que se encuentran muy enriquecidos en los sedimentos del tránsito forman sulfuros relativamente solubles en relación a los de Pb o Zn, por lo que sus elevados contenidos sugieren concentraciones muy altas en el medio de depósito. Este hecho es compatible con una hipótesis extraterrestre. No por ello, estas anomalías, consideradas aisladamente, constituyen una prueba sólida a favor de un impacto, aunque así son más fácilmente explicables.

Cambios isotópicos

Las variaciones en la composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ reflejan los cambios medioambientales producidos durante el límite K/T. Las anomalías detectadas sugieren, en primer lugar, la existencia de un fenómeno de carácter rápido compatible, por tanto, con un impacto, aunque no podría descartarse un evento catastrófico de diferente naturaleza. El incremento en el aporte de Sr radiogénico a las cuencas en el tránsito K/T podría explicarse por un aumento de la alteración en las áreas emergidas durante un período de lluvia ácida, que podría estar causado tanto por un impacto como por un episodio volcánico, ya que se ha demostrado que las emisiones de gases volcánicos pueden ejercer un efecto importante en las variaciones climáticas.

Seguidamente se resumen qué hechos podrían, en nuestra opinión, ser fácilmente explicables en cada una de las hipótesis consideradas:

CAUSAS TERRESTRES	CAUSAS EXTRATERRESTRES
Asociaciones de minerales de la arcilla	¿Asociaciones de minerales de la arcilla?
Igualdad mineralógica entre el K/T, el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal	Esférulas: morfología, texturas, presencia de C
¿PGE?	PGE
Otras anomalías geoquímicas: As, Sb, Zn, Pb, REE, (Fe, Cr)	Otras anomalías geoquímicas: Ni, Co, (Fe, Cr)
Cambios en la composición isotópica del C, O y Sr	Cambios en la composición isotópica del C, O y Sr

Objetivo 2. Discernir entre los efectos de carácter global y aquellos relacionados con fenómenos locales acaecidos en la cuenca de depósito.

En relación con este objetivo, casi todas anomalías detectadas en las secciones estudiadas son análogas a las descritas en buena parte de las secciones del tránsito K/T. En concreto se trata de las siguientes:

- Cambios en la composición isotópica del C, O y Sr.

La disminución del $\delta^{13}\text{C}$ al atravesar el límite K/T está relacionada con el brusco descenso en la productividad biológica, como consecuencia del consumo preferencial de ^{12}C durante la actividad fotosintética.

El valor del $\delta^{18}\text{O}$ registra también cambios globales en esta época, a excepción de la sección de Monte Urko donde el efecto diagenético parece haber borrado casi por completo la posible información paleoambiental que la composición isotópica del O podía ofrecer. En otros casos, las variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ indicarían un calentamiento global, asociado al descenso de la productividad biológica inmediatamente por encima de la lámina de sedimento del K/T, seguido de un período de enfriamiento relacionado con el intenso florecimiento de especies oportunistas de nannoplancton con posterioridad a la extinción finicretácica. Este hecho pudo haber inducido variaciones en la concentración de CO_2 en la atmósfera y, por tanto, cambios en el clima a escala global.

Las variaciones en la composición isotópica del Sr indican que el tránsito K/T corresponde a un período en el que aumenta el aporte de Sr radiogénico a las cuencas de depósito. Ello puede, también, relacionarse con un cambio de carácter global, ya que un supuesto impacto podría ser responsable de un período de lluvia ácida que motivaría un

notable incremento en la alteración de las áreas emergidas. Este hecho se ha reflejado en la composición isotópica del Sr en la fracción carbonatada, donde se observa un incremento de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en la mayor parte de las secciones, a excepción de Caravaca donde no se descarta la influencia que, durante la alteración postdeposicional, pudiera haber tenido el reequilibrio con material de baja relación isotópica; en concreto el material basáltico que se propone como parcialmente responsable del origen de las esmectitas. En la fracción silicatada se observa también un neto incremento de la relación isotópica que podría indicar un aumento del aporte de material con una alta relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acorde con una mayor erosión de las áreas emergidas. Las diferencias obtenidas, en este último caso, entre las secciones de las Cordilleras Béticas y las de la Cuenca Vasco-Cantábrica, son el reflejo de la diversidad en las áreas fuente de los sedimentos.

- La **presencia de esférulas** es otro hecho observable en casi todas las secciones conocidas de esta edad. En el caso concreto de las estudiadas en esta Memoria se presentan mejor conservadas y son más abundante en Agost y Caravaca, donde la lámina de sedimento del tránsito K/T aparece también más intacta. Su ausencia en Hendaya es explicable en este sentido, puesto que no aparece la lámina de sedimento que marca el límite K/T. En el resto de las secciones de la Cuenca Vasco-Cantábrica, excepto en Zumaya, la escasez de esférulas puede ser debida igualmente al estado de preservación del nivel K/T. Sin embargo, independientemente de su abundancia y estado de conservación, puede concluirse que la existencia de esférulas es un hecho generalizado y que sugiere un fenómeno de carácter global como responsable de su origen y distribución; en concreto un fenómeno de tipo extraterrestre.

- En análogo sentido, la **concentración de PGE** depende también de las condiciones de preservación de la lámina del K/T. Además, la influencia de diferentes procesos - paleocirculación atmosférica, bioturbación, problemas tectónicos, removilización durante la alteración postdeposicional, actividad de microorganismos y presencia de elementos complejantes- han podido modificar sustancialmente su concentración. No obstante, es un hecho claro que mientras en la corteza terrestre las concentraciones de estos elementos, especialmente Ir, son extremadamente bajas, en los sedimentos del límite K/T se ha detectado una concentración anómala tanto en las secciones estudiadas en esta Tesis como en otras conocidas a nivel mundial por lo que estos elementos se relacionarían con un evento global.

- **Otras anomalías geoquímicas** como son las altas concentraciones de Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, As, Sb o Pb se deberían fundamentalmente a las condiciones creadas por la extinción finicretácica, como ya se ha indicado, en las conclusiones del objetivo 1. Aunque la extinción fue un fenómeno global, las condiciones reductoras pudieron depender de la cuenca sedimentaria considerada. No en todas las secciones del límite K/T se produjeron los mismos enriquecimientos e incluso en algunas, aunque no es el caso de las estudiadas en esta Tesis, la oxigenación del medio de depósito no ha permitido la concentración de los elementos mencionados. No obstante, los enriquecimientos en Ni, Co y -en parte- en Cr y Fe son muy elevados como para explicarlos simplemente a partir de una fuente local; por ello pueden también relacionarse con una fuente extraterrestre, responsable del enriquecimiento en PGE. El empobrecimiento en REE en las secciones de las Cordilleras Béticas ha sido atribuido, en el caso de Caravaca, a la presencia de material extraterrestre en la lámina de sedimento del tránsito K/T. Sin embargo, las concentraciones de estos elementos dependen de la sección considerada y no tienen relación con un evento global. Tal disminución se debería, en nuestra

opinión, a la existencia de una neoformación importante en equilibrio con el agua del mar, donde la concentración es muy baja, y/o al incremento de la influencia volcánica en estas secciones durante el límite K/T.

- En relación con la *mineralogía* de las secciones, la disminución del contenido en carbonatos es un hecho de carácter global, consecuencia del descenso en la productividad biológica. Sin embargo, tanto la presencia de otros minerales en cantidades traza, a excepción claro está de las esférulas, como las asociaciones de minerales de la arcilla son el resultado de efectos locales. En las secciones estudiadas, el aumento de caolinita debe relacionarse con el incremento de la alteración y erosión en las áreas emergidas. En las cuencas estudiadas, el aumento de caolinita por encima del límite K/T puede relacionarse también con el aumento de la alteración y erosión en las áreas emergidas. La asociación encontrada en la Cuenca Vasco-Cantábrica difiere de la de las secciones de las Cordilleras Béticas lo que es contrario a la hipótesis de la existencia de una fuente común para todo el material de la lámina de sedimento del tránsito K/T. Los minerales de la arcilla indican, por el contrario, una influencia principalmente local, aunque pueda existir también esmectita derivada de la alteración de las esférulas como se ha comentado anteriormente. En este contexto local debe considerarse también la existencia de diagénesis, claramente detectable en la Cuenca Vasco-Cantábrica por la aparición de interestratificados R1 illita/esmectita.

Fenómenos de carácter global	Anomalías con influencia local
Fluctuaciones del $\delta^{13}\text{C}$	Anomalías de elementos traza: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, As, Sb, Pb, REE. Condiciones reductoras.
Fluctuaciones del $\delta^{18}\text{O}$	
Variaciones en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Concentración de los PGE
Anomalías de Ir y otros PGE	Duración de la anomalía geoquímica
Presencia de esférulas	Mineralogía de la lámina de sedimento del límite K/T. Diagénesis.
	Productos de alteración diagenética de las esférulas

Objetivo 3. Comparación del tránsito Cretácico-Terciario con otros intervalos temporales en los que pudieran existir anomalías análogas, con objeto de obtener una mejor precisión sobre las características del límite K/T.

El límite K/T difiere desde el punto de vista mineralógico y geoquímico de otras discontinuidades geológicas. En otros momentos de grandes extinciones faunísticas como el límite Pérmico-Triásico no se han detectado anomalías de Ir u otros metales nobles de la magnitud de las del K/T. En el límite Eoceno-Oligoceno, donde se observa un ligero enriquecimiento, éste podría relacionarse también con fenómenos de impacto, ya que en diversas secciones de esta edad existen también esférulas análogas a microtectitas. El límite

Paleoceno-Eoceno, momento en el que también se produjeron cambios globales importantes como un incremento en la actividad volcánica-hidrotermal, supuso una extinción importante de los foraminíferos bentónicos, poco afectados por la crisis finicretácica. Sin embargo, en las secciones estudiadas no se han detectado anomalías geoquímicas comparables a las del límite K/T. El estudio realizado también en otros sedimentos pone de manifiesto que, en determinados ambientes, pueden producirse concentraciones elevadas de metales en relación con óxidos de Mn.

Objetivo 4. Aplicación de los criterios geoquímicos y mineralógicos al establecimiento de las condiciones en las que se desarrolló la sedimentación en el límite K/T.

El final del Maastrichtiense y el comienzo del Daniense correspondieron en la Cuenca Vasco-Cantábrica a un período de sedimentación relativamente tranquila. En el ámbito Subbético, aunque hacia el final del Maastrichtiense los depósitos de turbiditas calcáreas intercaladas en las "Capas Rojas" puedan representar, en algunos sectores, los primeros indicios de inestabilidad tectónica, en general el inicio del Terciario tampoco supuso una ruptura en las condiciones de sedimentación.

Esta situación se ve puntualmente interrumpida por el evento catastrófico del final del Cretácico.

A excepción de la lámina de sedimento que marca el tránsito K/T, la analogía en las condiciones de sedimentación entre el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal es avalada por dos hechos fundamentales:

1. La similitud que, desde el punto de vista de la mineralogía de arcillas, presentan las muestras cretácicas y terciarias estudiadas. Es significativo que en las muestras del Cretácico y del Terciario adyacentes al límite K/T las proporciones de los distintos minerales de la arcilla sean similares. En relación con la mineralogía total, el tránsito K/T supone esencialmente un cambio en el contenido en carbonatos como consecuencia del descenso en la productividad biológica.
2. En general, también existe analogía geoquímica entre los niveles danienses y maastrichtienses. Las variaciones en la concentración de los distintos elementos se restringen a la lámina de sedimento K/T o, en todo caso, a los primeros milímetros del Daniense.

El nivel K/T implicó variaciones en el material depositado en las cuencas, así como diferentes condiciones paleoambientales durante el depósito.

Diversas pruebas, fundamentalmente la presencia de esférulas y las elevadas concentraciones de Ir y otros metales nobles, abogan en favor de la existencia de un impacto extraterrestre al final del Cretácico. Aunque el área de estudio de esta Tesis se reduce a los dominios de la Cuenca Vasco-Cantábrica y de las Cordilleras Béticas, el hallazgo en Beloc (Haití) de esférulas de tamaño centimétrico, composicionalmente análogas a tectitas, y otros estudios de diferentes autores (e. g. Koeberl, 1992) sugieren que el mencionado impacto se

pudo haber producido en la zona del Caribe.

Dicho impacto supondría una clara ruptura en distintos ecosistemas a escala global. En el ámbito marino, como es el caso de las secciones estudiadas en esta Memoria, el plancton sufrió una severa extinción, ocasionada tanto porque la gran cantidad de material pulverizado en la atmósfera produjo un oscurecimiento global e inhibición de la fotosíntesis, como por la toxicidad de los elementos que llegaron al océano. El descenso de la productividad biológica quedó reflejado en una clara disminución del $\delta^{13}\text{C}$ al atravesar el K/T. Esta disminución de la productividad provocaría, entre otras consecuencias, un desequilibrio entre el CO_2 disuelto en el agua del mar y el CO_2 atmosférico, produciéndose una emisión de CO_2 a la atmósfera que contribuiría al calentamiento global y a la creación de un efecto invernadero. Este cambio climático se registró también por los valores obtenidos del $\delta^{18}\text{O}$.

Tras el impacto, el material del cuerpo extraterrestre se vaporizaría antes y a una velocidad superior que el procedente de la zona del impacto, expandiéndose hasta alcanzar una menor presión y densidad, y experimentando una fragmentación en gotas. En la parte más energética de la nube de material condensarían esférulas de composición más máfica en las que la contribución de material extraterrestre fue más importante. Este material pudo distribuirse en las zonas más alejadas del área del impacto, mientras que la parte menos energética de la nube daría lugar a tectitas que permanecieron en las áreas más próximas al cráter. Este hecho explicaría, de una parte, las texturas observadas en las esférulas, debidas, pues, a un enfriamiento relativamente más lento que el producido en la parte menos energética de la nube del impacto; de otra, la mayor contribución de material extraterrestre concuerda con la presencia de núcleos ricos en carbono en las esférulas de feldespatos potásicos de Caravaca, que podrían ser el resultado de la segregación de material carbonoso, procedente del cuerpo extraterrestre, durante los procesos de fusión debidos a la energía liberada por el impacto. Estas esférulas, de composición más máfica, serían las precursoras de las microcristitas estudiadas y se depositarían junto con una importante cantidad del material pulverizado.

Este material constituyó una fuente importante de metales como Fe, Ni, Cr, Co o Ni, típicamente enriquecidos en meteoritos, además del Ir y otros metales nobles.

Otra de las consecuencias del impacto habría sido la producción de ácido nítrico, por reacción del N_2 atmosférico con la gran cantidad de vapor de agua existente en la atmósfera tras el impacto. Ello daría lugar a lluvias ácidas que tendrían como primera consecuencia un incremento en la alteración continental. Esto explica el aumento de Sr radiogénico en las cuencas de depósito y, por tanto, el de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la fracción soluble, como se ha observado para el límite K/T en las secciones estudiadas. De la misma forma un mayor aporte de material detrítico con una elevada relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ explicaría su incremento en la fracción silicatada. La alteración química de las áreas emergidas originaría, además, un mayor aporte de metales como Ti, Cu, Pb o Fe, entre otros.

Un impacto de la magnitud del propuesto para el tránsito Cretácico-Terciario supondría también un reajuste cortical importante, no descartándose un incremento en la actividad volcánica para este momento, lo que constituiría una fuente adicional para algunos metales. La abundancia de esmectitas en la lámina del tránsito K/T en las Cordilleras Béticas puede relacionarse, en parte, con este hecho.

Los aportes de materia orgánica procedente de los continentes, así como la muerte del plancton, implicarían un incremento importante en la cantidad de materia orgánica acumulada, como de hecho se ha observado en los sedimentos del K/T. La descomposición de la materia orgánica conllevaría el consumo del O_2 disponible, de modo que ésta continuaría gracias a la reducción de sulfatos por parte de las bacterias. El H_2S , así generado, reaccionaría con los metales presentes en el medio produciéndose una activa concentración de metales por los sulfuros. Además de la actividad de microorganismos, la formación de complejos orgánicos también habría desempeñado un papel importante en la concentración de metales. En estas condiciones, algunos elementos como el Mn serían esencialmente solubles por lo que no cabe esperar, como de hecho se observa, una elevada concentración en la lámina del límite K/T. La pirita, originada en estas condiciones, pudo también reemplazar a algunas de las esférulas.

La actividad de determinados microorganismos y la formación de complejos orgánicos pudieron actuar también, de forma considerable, en la removilización de los PGE, influyendo en la modificación de sus concentraciones originales y en el mantenimiento de una cierta anomalía geoquímica en los niveles suprayacentes al límite K/T.

Siguiendo a este evento y a la extinción masiva, se produciría una recuperación del fitoplancton (base de las cadenas alimenticias), por lo que existiría un exceso de materia orgánica "consumible" en ausencia de depredadores. En estas condiciones, los nichos ecológicos, previamente ocupados por zooplancton, lo serían ahora por bacterias que se convertirían en las principales descomponedoras del fitoplancton. Este hecho supondría una liberación de significativas cantidades de ^{12}C , y explicaría que la señal isotópica del C se mantuviera negativa durante un cierto período de tiempo al comienzo del Terciario (Hsü y McKenzie, 1990), como también se observa en las secciones estudiadas.

La abundancia de nutrientes tras la extinción masiva daría lugar a un intenso florecimiento de especies oportunistas de nannoplancton, lo que pudo suponer un consumo sustancial de CO_2 y, por tanto, un desequilibrio con el CO_2 atmosférico, y su reducción en la atmósfera originando un período de enfriamiento (Hollander et al., 1993). El cambio climático se refleja en las secciones estudiadas en el incremento en los valores del $\delta^{18}O$ por encima del límite K/T, siguiendo al calentamiento global anteriormente mencionado. En Agost el $\delta^{13}C$ de la materia orgánica muestra una disminución por encima del K/T correlacionable con este hecho, dado que la demanda de ^{12}C durante el incremento de la productividad provocaría dicha disminución.

Finalmente, los procesos de alteración postdeposicional ocasionarían el reemplazamiento de las esférulas por feldespato potásico, por óxidos de Fe o por nontronita dependiendo de la historia diagenética concreta en cada una de las secciones. En las secciones de las Cordilleras Béticas, la formación de celestina y de barita se relacionaría con los procesos de alteración de los sulfuros. Esta alteración no se ha producido en Zumaya, donde las condiciones reductoras se han mantenido aún después de 65 ma y la pirita aparece conservada como tal.

Por último, en la Fig. V.61 se resumen algunas de las conclusiones más significativas.

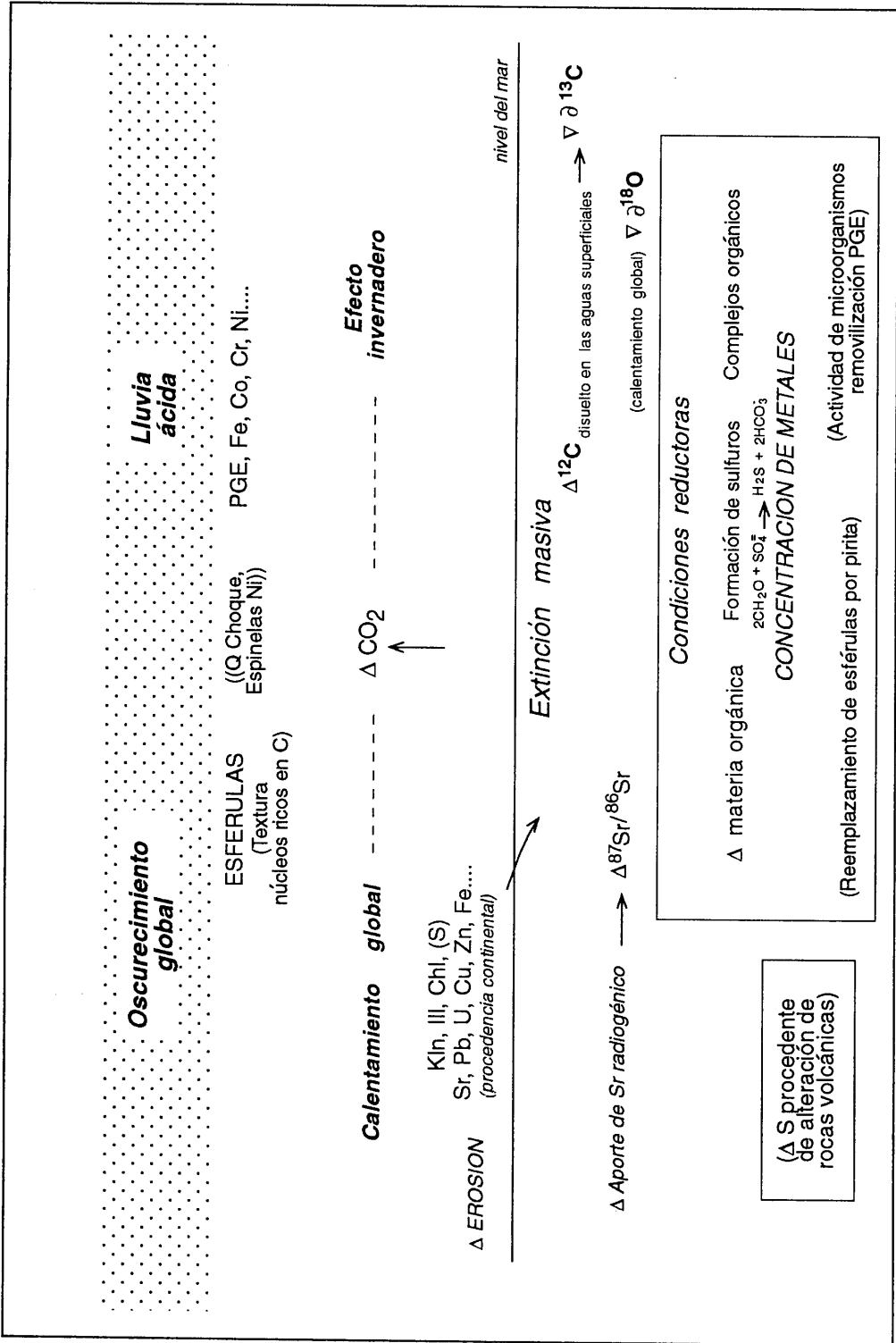


Fig. V.61. Resumen de los hechos más significativos acaecidos en el límite K/T. *Kln: caolinita, Ill: illita, Chl: clorita, S: esmectitas.* (Estudios de otros autores).

VII. REFERENCIAS

- Abathi M (1975) Stratigrafische und mikropaleontologische untersuchungen der Kreide/Alttertiär Grenze im Barranco del Gredero (Caravaca, Prov Murcia SE Spanien). Thesis Univ Berlin
- Alcalá Herrera JA, Grossman EL, Gartner S (1992) Nannofossil diversity and equitability and fine-fraction $\delta^{13}\text{C}$ across the Cretaceous-Tertiary at Walvis Ridge Leg 74, South Atlantic. *Mar Micropaleontol* 20 :77-88
- Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F, Michel HV (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous/Tertiary extinction. *Science* 208 :1095-1108
- Alvarez W, Alvarez LW, Asaro F, Michel HV (1984) The end of the Cretaceous: sharp boundary or gradual transition?. *Science* 223 :1183-1186
- Alvarez W, Asaro F (1990) El impacto de un cuerpo extraterrestre. *Investigación y Ciencia* 171 :46-62
- Anders E, Ebihara H (1982) Solar-system abundances of the elements. *Geochim Cosmochim Acta* 46 :2362-2380
- Anderson DL (1983) Chemical composition of the mantle. *Jour Geophys Res* 88 :B41-B43
- Andrianiazy A, Renard M (1984) Trace element contents of carbonates from holes 549 and 550B (leg 80): comparison with some Tethyan and Atlantic sites. *Init Repts DSDP 80* :1055-1072
- Appleman DE, Evans J (1973) Ht Job 9214. *U S Geol Surv Computer Contribution* 20 :67pp
- Aquilina L (1986) La limite Crétacé-Tertiaire dans la zone Basco-Cantabrique. Aspects sedimentologiques et géochimiques. *Mem Maitrise Univ P et M Curie, Paris VI*, 25pp
- Arakaki T, Morse JW (1993) Coprecipitation and adsorption of Mn (II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 57 :9-14
- Asaro F, Alvarez LW, Alvarez W, Michel HV (1982) Geochemical anomalies near the Eocene/Oligocene and Permian/Triassic boundaries. *GSA Spec Paper* 190 :517-528
- Aróstegui J, Zuluaga MC, Velasco, F, Ortega Huertas M, Nieto F (1991) Diagenesis of the Central Basque-Cantabrian basin (Iberian Peninsula) based on illite-smectite distribution. *Clay Miner* 26 :535-548
- Azema J (1977) Etude géologique des zones externes des Cordillères Bétiques aux confins des provinces d'Alicante et de Murcia (Espagne). Thèse Univ P et M Curie, Paris VI, 393pp
- Azema J, Foucault A, Foucarde E, García Hernández M, González Donoso JM, Linares A, Linares D, López Garrido AC, Rivas P, Vera JA (1979) Las microfacies del Jurásico y Cretácico de las Cordilleras Béticas. *Publ Univ Granada*, 83pp
- Bacon PB, Brewer PG, Spencer DW, Murray JW, Goddard J (1980) Lead-210, polonium-210, manganese and iron in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res* 27 :119-135
- Bailey SW, Brindley GW, Fanning DS, Kodama H, Martín RT (1984) Report of the clay minerals Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983. *Clays Clay Miner* 32 (3):239-240
- Bailey SW, Brindley GW, Kodama H, Martín RT (1979) Report of the Clay minerals Society Nomenclature Committee for 1977 and 1978. *Clays Clay Miner* 27 (3):238-239
- Baker PA, Gieskes JM, Elderfield H (1982) Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments. Evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr^{2+} data. *Jour Sed Petrol* 52 (1):71-82
- Barrera E, Savin SM (1986) Diagenesis of foraminiferal calcite in deep-sea sediments. *Geol Soc Amer Bull* 96 :1419-1427
- Bathurst RGC (1971) Carbonate Sediments and Their Diagenesis. Elsevier, New York
- Berger WH (1979) Stable isotopos in foraminifera. In: HP Lipps, W Berger, MA Buzas, CA Douglas (eds) Foraminiferal ecology and paleoceanography. *Soc Econ Paleont Mineral Short course* 6 :156-198
- Berger WH, Vicent E, Thierstein HR (1981) The deep-sea record: major steps in Cenozoic ocean evolution. In: JE Warne, RG Douglas, EL Winterer: The Deep Sea Drilling Project: A decade of Progress. *Soc Econ Paleont Mineral Spec Pub* 32 :489-504
- Berger WH, Vincent E (1986) Deep-sea carbonates: reading the carbon-isotope signal. *Geol Rundschau* 75(1) :249-264

- Bergren WA (1989) Comments on the paper "Magnetostratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (Spain)" by JJ Groot, RBG de Jonge, CG Langereis, WGHZ ten Kate and J Smit. *Earth Planet Sci Letters* 95 :183-185
- Bernat M, Church T, Allègre CJ (1972) Barium and strontium concentrations in Pacific and Mediterranean seawater profiles by direct isotope dissolution spectrometry. *Earth Planet Sci Letters* 16 :75-80
- Berner RA (1974) Iron sulfides in Pleistocene deep Black Sea sediments and their paleo-oceanographic significance. In: ET Degens & DA Ross (eds) *The black shale Sea: Geology, Chemistry and Biology*. AAPG Memoir 20 :524-531
- Berner RA (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *Jour Sedim Petrol* 51 :359-365
- Berner RA (1985) Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Phil Trans R Soc Lond* 315 :25-38
- Berner RA, Lasaga AC, Garrels RM (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Amer Jour Sci* 283 :641-683
- Berthenet F, Caluser S, Renard M (1986) Geochemistry of the Fuente Caldera section (Spain). In: Pomerol Ch & Premoli-Silva I (eds) *Terminal Eocene Events*. Elsevier, Amsterdam Oxford New York Tokio, pp 71-74
- Bhandari N, Gupta M, Pandey J, Shukla PN (1988) Geochemistry of K/T boundaries in India and contributions of Deccan volcanism (abstr). *Global Catastrophes Conf, Snowbird, Utah*, pp15-16
- Bhandari N, Gupta M, Shukla PN (1993) Deccan volcanic contribution of Ir and other trace elements near K/T boundary in India. *Chem Geol* 103 :129-139
- Bhandari N, Shukla PN, Pandey J (1987) Iridium enrichment at Cretaceous/Tertiary boundary in Meghalaya. *Current Science* 56 :1003-1005
- Bijvank GJ (1967) Über das Vorkommen von Inoceramen im Tertiär und das Alter der Schichtfolge in einem Küsternprofil bei Guecho (Vizcaya, Nord-Spanien). *N Jb Geol Paläont Mh* :385-397
- Boclet D, Baud A, Bonté P, Jéhanno C, Rocchia R (1988) Recherche de l'iridium à la limite Permian-Trias du site de Meishan, Changhsing (République populaire de Chine). *C R Acad Sci Paris* 307 :261-266
- Bischoff JL, Dickson FW (1975) Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implications for origin of sea-floor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet Sci Letters* 25 :385-397
- Boersma A, Shackleton N (1981) Oxygen and carbon-isotope variations and planktonic foraminifer depth habitats, late Cretaceous to Paleocene, Central Pacific, DSDP sites 463 and 465. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 62 :513-526
- Boersma A, Shackleton N, Hall M, Given Q (1979) Carbon and oxygen isotope records at DSDP site 384, North Atlantic and some Paleocene paleotemperatures and carbon isotope variations in the Atlantic ocean. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 43 :695-717
- Bohor BF (1990) Shock-induced microdeformations in quartz and other mineralogical indications of an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Tectonophysics* 171 :359-372
- Bohor BF, Foord EE, Ganapathy R (1986) Magnesioferrite from the Cretaceous-Tertiary boundary, Caravaca, Spain. *Earth Planet Sci Letters* 81 :57-66
- Bohor BF, Foord EE, Modreski PJ, Triplehorn DM (1984) Mineralogic evidence for an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* 224 :867-869
- Bohor BF, Triplehorn DM, Nichols DJ, Millard HT Jr (1987) Dinosaurs, spherules, and the "magic" layer: A new K-T boundary clay site in Wyoming. *Geology* 15 :896-899
- Boillot G, Malod J (1988) The north and north-west Spanish continental margin: a review. *Rev Soc Geol España* 1 :295-316
- Bonté P, Delacotte M, Renard M, Laj D, Boclet C, Jéhanno C, Rocchia R (1984) An iridium rich layer at the Cretaceous-Tertiary boundary in the Bidart section (Southern France). *Geophys Res Letters* 11:473-475

- Borg IY, Smith DK (1969) Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. *Geol Soc Amer Mem* 122 :675-693
- Boudreau BP, Westrich JT (1985) Sulfate dependence of bacterial sulfate reduction in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 48: 2503-2516
- Boyle EA (1983) Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. *Geochim Cosmochim Acta* 47 :1815-1819
- Bradley GW, Grim RE (1961) The X-ray identification of crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London, 544pp
- Brass GW (1976) The variation of the marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. *Geochim Cosmochim Acta* 40 :721-730
- Brass GW, Turekian KK (1974) Strontium distribution in Geosec oceanic profiles. *Earth Planet Sci Letters* 23 :141-148
- Brennecke JC, Anderson TF (1977) Carbon-isotope variation in pelagic sediments. *EOS* 58 :415
- Brigatti MF (1983) Relationship between composition and structures in Fe-rich smectites. *Clay Miner* 18 :177-186
- Broecker WS (1963) Radioisotopes and large-scale oceanic mixing. In *The Sea*, Ed MN Hill. Interscience, New York 3 :88-108
- Broecker WS (1982) Ocean chemistry during glacial time. *Geochim Cosmochim Acta* 46 :1684-1705
- Broecker WS, Peng TH (1982) Tracers in the sea, Lamont-Doherty Geol. Observatory, Columbia Univ Palisades NY, 690pp
- Brooks RR, Hoek PL, Reeves RD, Wallace RC, Johnston JH, Holzbecher DERJ, Collen JD (1985) Weathered spheroids in a Cretaceous-Tertiary boundary shale at Woodside Creek, New Zealand. *Geology* 13 :738-740
- Brooks RR, Reeves RD, Yang H, Ryan DE, Holzbecher J, Collen JD, Neall VE, Lee J (1984) Elemental anomalies at the Cretaceous-Tertiary Boundary. *Science* 226 :539-542
- Brooks RR, Strong CP, Lee J, Orth CJ, Gilmore JS, Ryan DE, Holzbecher J (1986) Stratigraphic occurrences of iridium anomalies at four Cretaceous/Tertiary boundary sites in New Zealand. *Geology* 14 :727-729
- Brunton G (1955) Vapour glycolation. *Amer Miner* 40 :124-126
- Bryan WB (1972) Morphology of quench crystals in submarine basalts. *Jour Geophys Res* 77 (29):5812-5819
- Buckley HA, Bevan JC, Brown KM, Johnson LR, Farner VC (1978) Glauconite and celadonite: two separate mineral species. *Min Mag* 42 :373-382
- Burke WH, Denison RE, Hetherington EA, Koepnick RB, Nelson HF, Otto JB (1982) Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10 :616-519
- Byrne RH, Kim KH (1990) Rare earth elements scavenging in seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 54 :2645-2656
- Caillère S, Henin S, Rautureau M (1982) *Minéralogie des argiles.2. Classification et nomenclature*. Masson et Cie Paris, 189pp
- Canudo JI, Keller G, Molina E (1991) Cretaceous-Tertiary extinction pattern and faunal turnover at Agost and Caravaca. SE Spain. *Mar Micropaleontol* 17 :319-341
- Canudo JI, Molina E (1992b) Bioestratigrafía con foraminíferos planctónicos del tránsito Paleoceno-Eoceno en Caravaca (Murcia). VIII Jornadas de Paleontología, Barcelona :33-34
- Canudo JI, Molina E (1992a) Planktic foraminiferal faunal turnover and bio-chronostratigraphy of the Paleocene-Eocene boundary at Zumaya, Northern Spain. *Rev Soc Geol España* 5 (1-2):145-157
- Carlisle DB (1992) Diamonds at the K/T boundary. *Nature* 357 :119-120
- Carlisle DB, Braman DR (1991) Nanometre-size diamonds in the Cretaceous-Tertiary boundary clay of Alberta. *Nature* 352 :708-709

- Carpenter SJ, Lohmann KC (1992) Sr/Mg ratios modern marine calcite: empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate. *Geochim Cosmochim Acta* 56 :1837-1849
- Carroll D (1970) Clay minerals: a guide to their X-ray identification. *Geol Soc Amer Spec Paper* 126 :1-80
- Carter NL, Officer CB, Chesner CA, Rose WI (1986) Dynamic deformation of volcanic ejecta from the tobacco caldera. Possible relevance to the Cretaceous-Tertiary boundary phenomena. *Geology* 14 :380-383
- Carter NL, Officer CB, Drake CL (1990) Dynamic deformation of quartz and feldspar: clues to causes of some natural crises. *Tectonophysics* 171 :373-391
- Chai C, Ma S, Mao X, Sun D, Zhang Q, Yang Z (1986) Elemental geochemical characters at the Permian-Triassic boundary section in Changxin, Zhejiang, China. *Acta Geol Sinica* 60 (2):139-150
- Chamley H (1979) North Atlantic clay sedimentation and paleoenvironment since the late Jurassic. In: M Talwani, W Hay & WBF Ryan (eds) *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental margins and Paleoenvironment*. Ser Amer Geophys Union, pp 342-361
- Chamley H (1989) *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, 623pp
- Chamley H, Maillot H, Duée G, Robert C (1984) Paleoenvironmental history of the Walvis Ridge at the Cretaceous-Tertiary transition from mineralogical and geochemical investigations. In: Moore TC, Rabino witz PD et al. *Init Repts DSDP US Gov Print Of* 74 :685-695
- Chao ECT (1963) The petrographic and chemical characteristics of tektites. In: O'Keefe JA (ed) *Tektites*. University of Chicago Press, Chicago, pp 51-94
- Chaudhuri S, Clauer N (1986) Fluctuations of isotopic composition of strontium in seawater during the Phanerozoic eon. *Chem Geol* 59 :293-303
- Chester R (1990) *Marine geochemistry*. Unwin Hyman, London, 698pp
- Choukroune P, Mattauer M (1978) Tectonique des plaques et Pyrénées: sur le fonctionnement de la faille transformante nord-pyrénéenne; comparaison avec des modèles actuels. *Bull Soc Géol France* 7 (XX):689-700
- Cimbáliková A (1971) Chemical variability and structural heterogeneity of glauconites. *Amer Miner* 56 :1385-1392
- Cisowski SM (1988) Magnetic properties of K/T and E/O microspherules: origin by combustion?. *Earth Planet Sci Letters* 88 :193-208
- Clark DL, Wang DY, Orth CJ, Gilmore JS (1986) Conodont survival and low iridium abundances across the Permian-Triassic boundary in South China. *Science* 233 :984-986
- Comas MC (1978) *Sobre la Geología de los Montes Orientales. Sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico al Mioceno inferior (Zona Subbética, Andalucía)*. Tesis Univ Bilbao, 323pp
- Condie KC (1991) Another look at rare earth elements in shales. *Geochim Cosmochim Acta* 55 :2527-2531
- Courtillot V, Besse J, Vandamme D, Montigny R, Jaeger JJ, Capetta H (1986) Deccan flood basalts at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet Sci Letters* 80 :361-374
- Courtillot V, Férand G, Malusky N, Vandamme D, Mureau MG, Besse J (1988) The Deccan flood basalts and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 333 :843-846
- Courtillot VE (1990) Una erupción volcánica. *Investigación y Ciencia* 171 :54-62
- Courtillot VE, Cisowski S (1987) The Cretaceous-Tertiary boundary events: external or internal causes?. *Lunar Planet Sci* 18 :103-104
- Courtois C, Hoffert M (1977) Distribution des terres rares dans les sédiments superficiels du Pacifique sud-est. *Bull Soc Geol France* 19 :1245-1251
- Cousins CA, Kinloch ED (1976) Some observations on textures and inclusions in alluvial platinoids. *Econ Geol* 71 :1377-1398
- Craig H (1957) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 3 :53-92
- Craig H (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: E Tongiorgi (ed) *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto 1965. CNR Lab Geol Nucleare Pisa :161-182

- Craig H (1970) Abyssal carbon $\delta^{13}\text{C}$ in the South Pacific. *Jour Geophys Res* 75 :691-695
- Craig H, Gordon I (1973) Deuterium and oxygen $\delta^{18}\text{O}$ variations in the ocean and the marine atmosphere. In: *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto 1965. CNR Lab Geol Nucleare Pisa :9-130
- Craig H, Welhan JA, Kim K, Poveda R, Lupton JE (1980) Geochemical studies of the 21°N ERP hydrothermal fluids. *EOS* 61 (46) :992
- Crimes TP (1973) From limestones to distal turbidites: a facies and trace fossil analysis in the Zumaya flysch (Paleocene-Eocene), North Spain. *Sedimentology* 20 :105-131
- Crocket JH (1978) The platinum-group elements. In: Wedepohl KH (ed) *Handbook of Geochemistry*, II-5. Springer-Verlag, Berlin pp78-A1-78-O7
- Crocket JH (1981) Geochemistry of the platinum-group elements. In: Cabri LJ (ed) *Platinum-Group elements: mineralogy, geology, recovery*. *Can Inst Min Metall Spec* 23 :47-64
- Crocket JH, Kuo HY (1979) Sources of gold, palladium and iridium in deep sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 43 :831-842
- Crocket JH, Officer CB, Wezel FC, Johnson GD (1988) Distribution of noble metals across the Cretaceous/Tertiary boundary at Gubbio, Italy: Iridium variation as a constraint on the duration and nature of Cretaceous/Tertiary boundary events. *Geology* 16 :77-80
- Cronblad HG, Malmgren BA (1981) Climatically controlled variation of Sr and Mg in Quaternary planktonic foraminifera. *Nature* 291 :61-64
- Cullers RL, Barret T, Carlson R, Robinson B (1987) Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in Wet Mountains, Colorado, U.S.A. *Chem Geol* 63 :275-297
- Cullers RL, Basu A, Stuttner LJ (1988) Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root Batholith, Montana, U.S.A. *Chem Geol* 70 :335-348
- Cullers RL, Chaudhuri S, Arnold B, Lee M, Wolf CW (1975) Rare earth distribution in clay minerals and in the clay-sized fraction of the lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim Cosmochim Acta* 39 :1691-1703
- Cullers RL, Chaudhuri S, Kilbane N, Koch R (1979) Rare earth in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U.S.A. *Geochim Cosmochim Acta* 43 :1285-1302
- Dasch EJ (1969) Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments and sedimentary rocks. *Geochim Cosmochim Acta* 33 :1521-1552
- Davies G, Tredoux M (1985) The platinum-group elements and gold contents of the marginal rocks and sills of the Bushveld Complex. *Econ Geol* 80 :838-848
- Davis M, Hut P, Muller RA (1984) Extinction of species by periodic comet showers. *Nature* 308 :715-717
- De Baar HJW, Bacon MP, Brewer PG (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim Cosmochim Acta* 49 :1943-1959
- De Baar HJW, German CR, Elderfield H, Van Gaans P (1988) Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim Cosmochim Acta* 52 :1203-1219
- De Lapparent J (1917) Côte Basque entre Saint Jean de Luz et Hendaye. *Bull Soc Géol France* 17 :226-228
- Debrabant P, Delbart S, Lemagner D (1985) Microanalysis géochimiques des minéraux argilleux de sediments prelevés et Atlantique Nord (forages du DSDP). *Clay Miner* 20 :125-145
- Delacotte O (1982) Etude magnétostratigraphique et géochimique de la limite Crétacé-Tertiaire de la coupe de Bidart (Pyrennes Atlantiques). Thèse Univ P et M Curie, Paris VI
- DePaolo D, Ingram BL (1985) High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science* 227 :938-941
- DePaolo DJ (1987) Correlating rocks with strontium isotopes. *Geotimes* 32 :16-18

- DePaolo DJ, Kyte FT, Marshall BD, O'Neil JR, Smit J (1983) Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ca, O and H isotopic study of Cretaceous-Tertiary boundary sediments, Caravaca, Spain: evidence for an oceanic impact site. *Earth Planet Sci Letters* 64 :356-373
- Dercourt J, Foulcault A, Renard M (1986) Links between global phenomena, variations in the environment and the major crises of the biosphere. *Bull Cent Rech Explor Prod Elf-Aquit* 10 :285-311
- Dercourt J, Zonenshain LP, Ricou LE, Kazmin VG, Le Pichon X, Knipper AL, Grandjacquet C, Sborshchikov IM, Boulin J, Sorokhtin O, Geyssant J, Lepvrier C, Biju-Duval B, Sibuet JC, Savostin LA, Westphal M, Lauer JP (1985) Presentation de 9 cartes paléogéographiques à 1:20.000.000 s'étendent de l'Atlantique au Pamir pour le période du Lias à l'Actuel. *Bull Soc Geol France* 8 (1):635-562
- Deuser WG, Degens ET (1967) Carbon isotope fractionation in the system CO₂ (gas)-CO₂ (aq)-HCO₃⁻(aq). *Nature* 215 :1033
- Deuser WG, Hunt JM (1969) Stable isotope ratios of dissolved inorganic carbon in the Atlantic. *Deep Sea Res* 16 :221-225
- Dickson T (1992) Carbonate mineralogy and chemistry. In: M Tucker & VP Wright (eds) *Carbonate sedimentology*. Blackwell, pp 284-313
- Dissanayake CB, Kritsotakis K (1984) The geochemistry of Au and Pt in peat and algal mats-a case study from Sri Lanka. *Chem Geol* 61-76
- Doehne E, Margolis SV (1990) Trace-element geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary; identification of extraterrestrial components. *Geol Soc Amer Spec Paper* 247 :367-382
- Drumgoole EL, Walter LM (1990) Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chem Geol* 81 :311-336
- Dudley WC, Goodney DE (1979) Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture. *Deep Sea Res* 26 :495-503
- Duplessy JC (1972) La géochimie des isotopes stables du carbone dans la mer. Thèse Univ Paris VI, 196pp
- Durand-Delga M, Magné J (1958) Données stratigraphiques et micropaléontologiques sur le Nummulitique de l'est des Cordillères Bétiques (Espagne). *Rev Micropaleontologie* 1 :155-175
- Durand-Delga M, Magné J, Peyre Y (1959) Découverte du Crétacé moyen dans le Bétique de Málaga et de la Pénibétique d'Antequera (Andalousie). *C R Acad Sci Paris* 249 :2796-2798
- Dyer BD, Lyalikova NN, Murray D, Doyle M, Kolesov GM, Krumbein WE (1989) Role of microorganisms in the formation of iridium anomalies. *Geology* 17 :1036-1039
- Edmond JM, Measures C, McDuff RE, Chan LH, Collier R, Grant B, Gordon LJ, Corliss JB (1979) Ridge-crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos Data. *Earth Planet Sci Letters* 46 :1-18
- Elderfield H, Greaves MJ (1981) Strontium isotope geochemistry of Icelandic geothermal system and implications for sea water chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 45 :2201-2212
- Elderfield H, Greaves MJ (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature* 296 :214-219
- Elderfield H (1986) Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 57 :71-90
- Elderfield H, Gieskes JM (1982) Sr isotopes in interstitial waters of marine sediments from DSDP cores. *Nature* 300 :493-497
- Elliot WC, Aronson JL, Millard Jr HT, Gierlowski-Kordesch E (1989) The origin of the clay minerals at the Cretaceous-Tertiary in Denmark. *Geol Soc Amer Bull* 101 :702-710
- Emrich K, Ehhalt DM, Vogel JC (1970) Carbon fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet Sci Letters* 8 :363-371
- Engeser Th, Reitner J, Schwentke W, Wiedmann J (1984) Die kretazisch-alttertiär Tektogenese des Basko-Kantabrischen Beckens (Nordspanien). *Zt Dtsch Geol Ges* 135 :243-268
- Epstein S (1982) The delta $\delta^{18}\text{O}$ of the sanidine spherules at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Lunar Planet Sci Conf* 13th : 205-206

- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam HA, Urey HCB (1951) Carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull Geol Soc Amer* 62 :417-426
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam HA, Urey HCB (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull Geol Soc Amer* 64 :1315-1365
- Fallot P, Durand Delga M, Busnardo R, Sigal J (1958) El Cretáceo superior del sur de Caravaca (Prov. de Murcia). *Notas Com Geol Min España* 50 :283-299
- Fastovsky DE, McSweeney K, Darrell Norton L (1989) Pedogenic development at the Cretaceous-Tertiary boundary, Garfield Country, Montana. *Jour Sed Petrol* 59 :758-767
- Faure G (1977) Principles of isotope geology, 1ªEd. John Wiley & Sons, New York, 464pp
- Faure G (1986) Principles of isotope geology, 2ªEd. John Wiley & Sons, New York, 589pp
- Feuillé P (1983) Le Flysch noir. In: *Vue sur le Crétacé Basco-Cantabrique et Nord-Iberique. Mém Géol Univ Dijon* :79-82
- Feuillé P, Rat P (1971) Structures et paléogéographies pyrénéo-cantabrique. In: *Histoire structurale du Golfe de Gascogne. Technip 2 V.1:1.48*
- Franzini M, Leoni L, Saitta M (1975) Revisione di una metodologia analitica per Fluorescenza-X basata sulla correzione degli effetti di matrice. *Rend Soc Ital Mineral Petrol* 21 :365-378
- Fulchignoni M, Funicello R, Taddeucci A, Trigila R (1971) Gassy Spheroids in lunar fines from Apollo 12 samples 12070,37; 12001,73; and 12057,60. *Proc 2th Lunar Sci Conf* 1 :937-948
- Ganapathy R (1980) A major meteorite impact on the earth 65 million years ago: evidence from the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science* 209 :921-923
- García Hernández M (1978) El Jurásico terminal y el Cretácico inferior en las Sierras de Cazorla y del Segura (Zona Prebética). Tesis Univ Granada, 347pp
- García Hernández M, López Garrido AC, Martín Algarra A, Molina JM, Rufz Ortíz PA, Vera JA (1989) Las discontinuidades mayores del Jurásico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas: Análisis e interpretación de los ciclos sedimentarios. *Cuad Geol Ibérica* 13 :35-52
- García Hernández M, López Garrido AC, Rivas P, Sanz C, Vera JA (1980) Mesozoic palaeogeographic evolution of the External Zones of the Betic Cordillera. *Geol Mijnb* 59 (2):155-168
- García Mondéjar J, Pujalte V, Robles S (1987) Evolución de los sistemas sedimentarios del margen continental cantábrico durante el Albiense y Cenomanense en la transversal del litoral vizcaino. II Congreso Mundial Vasco
- Gardner S, Keany J (1978) The terminal cretaceous event; a geologic problem with an oceanographic solution. *Geology* 6 :708-712
- Garwin L (1988) Of impacts and volcanoes. *Nature* 336 :22-29
- Georgakopoulos A, Vavelidis M, Sklavounos S, Papaconstantinou CM (1991) Apparition de pyrite framboïdale dans les sédiments riches en matière organique du gisement pétrolier de Prinos (Nord de la Mer Egée-Grèce). In: Pagel & Leroy (eds) *Sources, Transport and Deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, pp 523-526
- Gibbs RJ (1967) Quantitative X-ray diffraction analysis using clay minerals standards extracted from the samples to be analysed. *Clay Miner* 7 :79-90
- Gilmore JS, Knight JD, Orth CJ, Pillmore CL, Tschudy RH (1984) Trace element patterns at a non-marine Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 307 :224-228
- Gilmour F, Anders E (1989) Cretaceous-Tertiary boundary event: Evidence for a short time scale. *Geochim Cosmochim Acta* 53 (2):503-511
- Ginsburg RN, Burke K, Sharpton V (1989) Scientists debate global catastrophes. *Geotimes* :14-16
- Glass BP (1982) *Introduction to Planetary Geology*. Cambridge University Press, New York, 469pp
- Glass BP, Burns CA (1987) A new term for impact-produced glassy spherules containing primary crystallites. 18th Proc Lunar Planet Sci Conf :308-310
- Glass BP, Burns CA, Crosbie JR, DuBois DL (1985) Late Eocene North American microtektites and clinopyroxene-bearing spherules. *Jour Geophys Res* 90 :D175-D196

- Glass BP, Crosbie JR (1982) Age of the Eocene-Oligocene boundary based on extrapolation from North American microtektite layer. *Amer Assoc Petrol Geol Bull* 66 :471-476
- Goldberg ED (1963) The oceans as a chemical system. In *The Sea*, Ed MN Hilss. Interscience, New York 2 :3-25
- Goldberg ED, Hodge V, Kay P, Stallard M, Koide M (1986) Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. *Appl Geochem* 1 :227-232
- Goldberg ED, Koide M, Schmitt RA, Smith J (1963) Rare earth distributions in the marine environment. *Jour Geophys Res* 68 :4202-4217
- Goldsmith JR, Graf DL (1958) Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Amer Miner* 43 :84-101
- Goldsmith JR, Laves F (1954) The microcline sanidine stability relations. *Geochim Cosmochim Acta* 5 :1-19
- Goldstein SJ, Jacobsen SB (1987) The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem Geol* 66 :245-272
- Gómez de Llarena J (1954) Observaciones geológicas en el Flysch Cretácico-Nummulítico de Guipúzcoa. I Monogr Inst "Lucas Mallada" *Invest Geol* 13 :98pp
- Gómez de Llarena J (1956) Observaciones geológicas en el Flysch Cretácico-Nummulítico de Guipúzcoa. I Monogr Inst "Lucas Mallada" *Invest Geol* 15 :47pp
- González Donoso JM, Linares D, Martín Algarra A, Rebollo M, Serrano F, Vera JA (1983) Discontinuidades estratigráficas durante el Cretácico en el Penibético (Cordillera Bética). *Estudios Geol* 39 :71-116
- González García F, Sánchez Camazano M (1968) Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Miner* 7 :447-450
- Goodrich CA, Jones JH, Berkley JL (1987) Origin and evolution of the ureilite parent magma: multi stage igneous activity on a large parent body. *Geochim Cosmochim Acta* 51 :2255-2273
- Goróstidi A, Lamolda MA (1989) Variaciones de la nanoflora en el paso Cretácico Terciario de Monte Urko (N de España). V Jornadas de Paleontología :73-74
- Goróstidi A, Lamolda MA (1991) Variaciones de la nanoflora calcárea en el paso Cretácico-Terciario del Monte Urko. *Rev Esp Paleont* 6 :89-97
- Graf DL, Goldsmith JR (1956) Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *Jour Geol* 64 :173-186
- Graup G, Spettel B, Herm D, Weidich F (1989) Mineralogy and phase-chemistry of an Ir-enriched pre K/T layer from the Lattengebirge, bavarian Alps, and significance of the KTB problem. *Earth Planet Sci Letters* 95 :271-290
- Grim RE, Bray RH, Bradley WF (1937) The mica in argillaceous sediments. *Amer Miner* 22 :813-829
- Grim RE, Kulbicki G (1961) Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *Amer Miner* 46 :1329-1369
- Groot JJ, Jonge RBG, Langereis CH, ten Kate WGHZ, Smit J (1989) Magnetostratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (Spain). *Earth Planet Sci Letters* 94 :385-397
- Güven N (1988) Smectites. In: SW Bailey (ed) *Hydrous phyllosilicates. Review in Mineralogy* 19. Mineralogical Society of America, pp 497-560
- Hadji MS (1986) Evenements géochimiques à la limite Crétacée-Tertiaire. Exemple de la Baie de Loya (Hendaye, Pyr. Atlantiques). DEA Univ P et M Curie, Paris VI :37pp
- Hallam A (1984) Pre-Quaternary Sea-Level changes. *Annu Rev Earth Planet Sci* 12 :205-243
- Hallam A (1987) End-Cretaceous mass extinction event: Argument for terrestrial causation. *Science* 238 :1237-1242
- Hallam A (1988) A compound scenario for the End-Cretaceous mass extinctions. *Rev Soc Esp Paleontol N° Extraord* :73-82
- Hallam A (1992) Mass extinction: processes. Earth-bound causes. In: Briggs DEG & Crowther PR (Eds) *Paleobiology a synthesis*. Blackwell Sci Pub, Oxford
- Hansen HJ, Gwozdz R, Bromley RG, Rasmussen KL, Vogensen EW, Pedersen KR (1986) Cretaceous-Tertiary boundary and spherules from Denmark, New Zealand and Spain. *Bull Geol Soc Den* 35 :75-82

- Haq BU, Hardenbol J, Vail PR (1987) Chronology of fluctuating sea level since the Triassic. *Science* 235: 1156-1167
- Haq BU, Hardenbol J, Vail PR (1988) Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and Eustatic Cycles. In: CK Wilgus et al., (eds) Sea level changes: An integrated approach. *Soc Econ Paleont Mineral Spec Pub* 42 :71-108
- Haskin LA, Haskin MA, Frey FA, Wildeman TR (1968) Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: LH Ahrens (ed) *Origin and Distribution of the Elements*. Pergamon Press, Oxford, pp889-912
- Hays JD, Pitman WC III (1973) Lithospheric plate motions, sea-level changes and climatic and ecologic consequences. *Nature* 246 :18-22
- Hazel JE (1988) Chronostratigraphy of upper Eocene microspherules. *Geol Soc Amer Abstracts with Programs* 20 :A177-A178
- Hein JR, Yeh HW, Alexander E (1979) Origin of iron-rich montmorillonite from the manganese nodule belt of the north equatorial Pacific. *Clays Clay Miner* 27 :185-194
- Herm D (1963) Mikropaleontologisch-Stratigraphische Untersuchungen im Kreide Flysch zwischen deva und Zumaya (Prov Guipúzcoa, Nord Spanien). *Zt Dtsch Geol Ges* 115 (1):277-348
- Hess J, Bender ML, Schilling JG (1986) Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science* 231 :979-984
- Hillebrandt A Von (1965) Foraminiferen-Stratigraphie im Alttertiär von Zumaya (Prov. Guipuzcoa, NW Spanien) und ein Vergleich mit anderen Tethys-Gebieten. *Bayer Akad Wiss math nat Kl Abh* 123 :1-62
- Hillebrandt A Von (1974) Biostratigrafía del Paleogeno en el sureste de España (provincias de Murcia y Alicante). *Cuad Geol Univ Granada* 5 :135-153
- Hodge VF, Stallard M, Koide M, Goldberg ED (1985) Platinum and the platinum anomaly in the marine environment. *Earth Planet Sci Letters* 72 :158-162
- Holdren GR (1977) Distribution and behavior of manganese in the interstitial waters of Chesapeake Bay sediments during early diagenesis. Thesis Johns Hopkins Univ, Baltimore, unpub, 190pp
- Holland HD, Borcsik M, Munoz J, Oxburgh UM (1963) The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite and of Ca²⁺ with strontianite between 90° and 100°C. *Geochim Cosmochim Acta* 27 (9):957-978
- Hollander DJ, McKenzie JA (1991) CO₂ controls on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO₂ barometer. *Geology* 19 :929-932
- Hollander DJ, McKenzie JA, Hsü KJ (1993) Carbon isotope evidence for unusual plankton blooms and fluctuations of surface water CO₂ in "Strangelove Ocean" after terminal Cretaceous event. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, in press
- Holser WT, Magaritz M (1992) Cretaceous-Tertiary and Permian-Triassic boundary events compared. *Geochim Cosmochim Acta* 56 :3297-3309
- Hovis GL (1986) Behavior of alkali feldspars: crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution. *Amer Miner* 71 869-890:
- Hower J, Mowatz TC (1986) The mineralogy of illites and mixed-layer illite-montmorillonite. *Amer Miner* 51 :825-854
- Hsü KJ (1980) Terrestrial catastrophe caused by cometary impact at the end of Cretaceous. *Nature* 285 :201-203
- Hsü KJ (1981) Origin of geochemical anomalies at Cretaceous-Tertiary boundary. Asteroid or cometary impact?. *Oceanol Acta Spec Pub* :129-133
- Hsü KJ (1984) A scenario for the terminal Cretaceous event. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 73 :755-763
- Hsü KJ (1989a) Catastrophic extinction and the inevitability of the improbable. *Jour Geol Soc, London* 146 :749-754
- Hsü KJ (1989b) La gran extinción. Antoni Bosch, Barcelona, 268pp
- Hsü KJ, He Q, McKenzie JA, Weissert H, Perch-Nielsen K, Oberhänsli H, Kelts K, Labrecque T, Tauxe L, Krähenböhl U, Percival Jr SF, Wright R, Karpoff AM, Petersen N, Tucker P, Poore R, Gombos A, Pisciotto K, Carman MF, Schreiber E (1982) Mass mortality and its environmental and evolutionary consequences. *Science* 216 :249-256

- Hsü KJ, McKenzie JA (1983) The strangelove effect-carbon-isotope perturbation as indicator of mass mortality. *Terra Cognita* 3 :222
- Hsü KJ, McKenzie JA, (1985) A "strangelove" ocean in the earliest Tertiary. *Amer Geophys Un Geol Soc Amer* 32 :487-492
- Hsü KJ, McKenzie JA (1990) Carbon-isotope anomalies at era boundaries; global catastrophes and their ultimate cause. *Geol Soc Amer Spec Paper* 247 :61-69
- Huerta-Díaz MA, Morse JW (1990) A quantitative method for determination of trace metals concentration in sedimentary pyrite. *Mar chem* 29: 119-144
- Huss GR (1990) Ubiquitous interstellar diamond and SiC in primitive chondrites: abundances reflect metamorphism. *Nature* 347 :159-162
- Iatzoura A (1989) Etude de la répartition géographique des Anomalies en Iridium à la Limite Crétacé-Tertiaire. *Mem Maitrise Univ P et M Curie, Paris VI*, 18pp
- Izett GA (1987) Autigenic "spherules" in the K/T boundary sediments at Caravaca, Spain, and Raton Basin, Colorado and New Mexico, may not be to carbonaceous chondrites. *Geol Soc Amer Bull* 99 :78-86
- Izett GA, Dalrymple GB, Snee LW (1991) $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ age of Cretaceous-Tertiary boundary tektites from Haiti. *Science* 252 :1539-1542
- Jablonski D (1992) Mass Extinction: processes. Extra-terrestrial causes. In: Briggs DEG & Crowther PR (eds) *Paleobiology a synthesis*. Blackwell Sci Pub, Oxford
- Jacobs L, Emerson S, Skei J (1985) Partitioning and transport of metals across the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim Cosmochim Acta* 49 :1433-1444
- Jagoutz E, Palme H, Baddenhausen H, Blunm K, Cendales M, Dreibus G, Spettel B, Lorenz V, Wänke H (1979) The abundance of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic rocks. *Proc Lunar Planet Sci Conf* 10 :2031-2050
- Javor BJ, Montjoy EW (1976) Late Proterozoic microbiota of the Mietta Group, southern British Columbia. *Geology* 4 :111-119
- Javoy M, Courtillot V (1989) Intense acidic volcanism at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet Sci Letters* 94 :409-416
- Jéhanno C, Boclet D, Bonté P, Devineau J, Rocchia R (1987) L'iridium dans les minéraux à la limite Crétacé-Tertiaire de plusieurs sites européens et africains. *Mém Soc Geol France* 150 :81-94
- Jéhanno C, Boclet D, Froget L, Lambert B, Robin E, Rocchia R, Turpin L (1992) The Cretaceous-Tertiary boundary at Beloc, Haiti: no evidence for an impact in the Caribbean Area. *Earth Planet Sci Letters* 109 :229-241
- Johnsson MJ, Reynolds R (1986) Clay mineralogy of shale limestone rhythmites in the scaglia rossa (Turonian-Eocene), Italian Apennines. *Jour Sed Petrol* 56 :501-509
- John C, Glass BP (1974) Clinopyroxene-bearing glass spherules associated with North American microtektites. *Geology* 2 :599-602
- Johnson In: Alvarez W, Asaro F, Michel HV, Alvarez LW (1982) Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction. *Geol Soc Amer Spec Pap* 190 :305-315
- Jones DS, Muller PA, Bryan JR, Dobsonh JP, Channell JE, Zachos JC, Arthur MA (1987) Biotic, geochemical and paleomagnetic changes across the Cretaceous-Tertiary boundary at Braggs, Alabama. *Geology* 15 :311-315
- Jorge E de (1936) El Eoceno en Vizcaya. *Not Comun IGME* 6 :91-101
- Kapellos C (1974) Über des Nannoplankton im Alttertiär des profils von Zumaya-Guetaria (proviz Guipúzcoa, Nordspanien). *Eclog Geol Helvet* 76 :435-444
- Kastner M (1976) Diagenesis of basal sediments and basalts of Sites 322 and 323, Leg 35, Bellingshausen Abyssal Plain. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 51-53 :1237-1297
- Kastner M, Asaro F, Michel HV, Alvarez W, Alvarez LW (1984) The precursor of the Cretaceous-Tertiary boundary clays at Stevns Klint and DSDP Hole 465a. *Science* 226 :137-143
- Kastner M, Siever R (1979) Low temperature feldspar in sedimentary rocks. *Amer Jour Sci* 279 :435-479

- Kauffman EG (1988) The dynamics of marine stepwise mass extinction. *Rev Soc esp Paleont N° Extraord* :57-71
- Keith ML (1982) Violent volcanism, stagnant oceans and some inferences regarding petroleum, strata bound ores and mass extinctions. *Geochim Cosmochim Acta* 46 :2621-2637
- Keller et al (1987) Late Eocene impacts microspherules: stratigraphy, age and geochemistry. *Meteoritics* 22 : 25-60
- Keller G, Lindinger M (1989) Stable isotope, TOC and CaCO₃ record across the Cretaceous-Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Plaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 73 :243-265
- Kennett JP, Stott LD (1991) Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene. *Nature* 353 :225-229
- Kerr RA (1991) Dinosaurs and friends snuffed out?. More death by impact?. The fine details of extinction. *Science* 251 :160-162
- Klinkhammer GP (1980) Observations of the distribution of manganese over the East Pacific Rise. *Chem Geol* 29 :211-226
- Koerberl C (1989) Iridium enrichment in volcanic dust from blue ice fields, Antarctica, and possible relevance to the K/T boundary event. *Earth Planet Sci Letters* 92 :317-322
- Koerberl C (1992) Water content of glasses from the K/T boundary, Haiti: an indication of impact origin. *Geochim Cosmochim Acta* 56 :4329-4332
- Koerberl C, Sigurdsson H (1992) Geochemistry of impact glasses from the K/T boundary in Haiti: relation to smectites and new type of glass. *Geochim Cosmochim Acta* 56 :2113-2129
- Koepnick RB, Burke WH, Denison RE, Hetherington EA, Nelson HF, Otto JB, Waite LE (1985) Construction of the seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr curve for the Cenozoic and Cretaceous supporting data. *Chem Geol* 58 :55-81
- Kopp KO (1959) Inoceramen im Tertiär des Mittelmeerraumes. *N Jb Geol Paläont Mh* 1959 :481-492
- Köster HM (1982) The crystal structure of 2:1 layer silicates. In: HV Olphen, F Veniale (eds) *International Clay Conference 1981. Proc Inter Clay Confer, Bologna y Pavia*, :pp 41-71
- Kretz R (1983) Symbols for rocks forming minerals. *Amer Miner* 68 :277-279
- Kring DA, Boynton WV (1991) Altered spherules of impact melt and associated relic glass from the K/T boundary sediments in Haiti. *Geochim Cosmochim Acta* 55 :1737-1742
- Kroll H, Ribbe PH (1983) Lattice parameters, compositions and Al, Si order in alkali feldspars. *Reviews in Mineralogy Miner Soc Amer* 2 :57-59
- Kroll H, Ribbe PH (1987) Determinative (Al, Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: a review. *Amer Miner* 72 :491-506
- Kroll H, Schmiemann I, Cölln GV (1986) Feldspar solid solutions. *Amer Miner* 71 :1-16
- Kroopnick PM, Margolis SV, Wong CS (1977) $\delta^{13}\text{C}$ variations in marine carbonate sediments as indicators of the CO₂ balance between the atmosphere and oceans. In: Andersen NR & Mahoff (eds) *The fate of fossils fuel CO₂ in the oceans*. Plenum Press, New York, 295pp
- Kucha H (1982) Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland. *Econ Geol* 77 :1578-1591
- Kuslys M, Krähenbühl U (1983) Noble metals in Cretaceous-Tertiary sediments from El Kef. *Radiochim Acta* 34 :139-141
- Kyte FT, Smit J (1986) Regional variation in spinel compositions: An important key to the Cretaceous-Tertiary event. *Geology* 14 :485-487
- Kyte FT, Smit J, Wasson JT (1985) Siderophile interelement variations in the Cretaceous-Tertiary boundary sediments from Caravaca, Spain. *Earth Planet Sci Letters* 73 :183-195
- Kyte FT, Zhou Z, Wasson JT (1980) Siderophile-enriched sediments from the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 288 :651-656
- Lamolda MA, Orue-Etxebarria X, Proto-Decima F (1983) The Cretaceous-Tertiary boundary in Sopelana (Biscay, Basque Country). *Zitteliana* 10 :663-670

- Lamolda MA (1983) Le passage Crétacé-Tertiaire à Zumaya. *Mém Géol Univ Dijon* 9 :107-111
- Lamolda MA (1988) The micropaleontology of the Zumaya Section. *Rev Soc Esp Paleontol N° Extraord* :152-155
- Lamolda MA, Goróstidi A (1992) Nannofossil stratigraphic record in Upper Maastrichtian-Lowermost Danian at Zumaya. *Mem Ist Geol Miner Univ Padova* 43 :149-161
- Lamolda MA, Rodríguez Lázaro JM, Wiedmann J (1981) Field-guide: excursions to Coniacian-Maastrichtian of Basque-Cantabrian Basin. *Univ Auton Barcelona, Publ Geol* 14 :1-53
- Land LS, Hoops GK (1973) Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Jour Sed Petrol* 43 (3):614-617
- Le Pichon X, Bonnin J, Francheteau J, Sibuet JC (1971) Une hypothèse d'évolution tectonique du Golfe de Gascogne. In: *Historie structurale du Golfe De Gascogne*. Technip, Paris VI.11 :1-44
- Leoni L, Saitta M (1976) X-ray fluorescence analyses of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend Soc Ital Mineral Petrol* 32 :497-510
- Lerbekmo J, Sweet A, Louis RMS (1987) The relationship between the iridium anomaly and palynological floral events at three Cretaceous-Tertiary boundary localities in western Canada. *Geol Soc Amer Bull* 99 :325-330
- Lerbekmo JF, Louis RM St (1986) The terminal Cretaceous iridium anomaly in the Red Deer Valley, Alberta, Canada. *Can Jour Earth Sci* 23 :120-124
- Létolle R, Verghand Grazzini C, Pierre C (1978) Oxygen and carbon isotopes from bulk carbonates and foraminiferal shells of DSDP site 400 A, 401, 402, 403, 406. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 48
- Lezaud L (1967) Contribution à l'étude des nannofossiles calcaires de l'Eocene. Leur rôle stratigraphique en Aquitaine sud-ouest (Bearn, Bas Adour). *Thèse Univ Paris*,
- Linares A (1989) Extinciones y cambios fosilíferos en relación con los grandes límites cronoestratigráficos. *Rev Soc Geol España* 2 (3-4):235-250
- Lindinger M (1988) The Cretaceous/tertiary boundaries of El Kef and Caravaca. Sedimentological, geochemical and clay mineralogical aspects. *Tesis Univ Zürich*, 253pp
- Liu YG, Miah MRU, Schmitt RA (1988) Cerium: a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 52 :1361-1371
- Lofgren G (1971) Spherulitic textures in glassy and crystalline rocks. *Jour Geophys Res* 76 (23):5635-5819
- López Galindo A (1986) Las facies oscuras del Cretácico medio en la Zona Subbética. *Mineralogía y sedimentación*. *Tesis Univ Granada*, 267pp
- López Galindo A, Fernández Segura E, Sánchez Navas A, Martínez Guerrero MJ, Ortega Huertas M (1989) Puesta a punto del microanálisis EDX con el microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM 10C. *Rev Soc Geol España* 2 (1-2):153-159
- Lorenz RB (1981) Sr, Cd, Mn and Co distributions coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim Cosmochim Acta* 45 :553-561
- Love LG (1971) Early diagenetic polyframboidal pyrite, primary and redeposited, from the Wenlockian Denbigh Grit Group, Conway, North Wales, U.K. *Jour Sed Petrol* 41 :1035-1044
- Love LG, Amstutz GC (1966) Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga Shale and Rammelsberg Banderz. *Fortschr Mineralogie* 43 :273-309
- Luck JM, Turekian KK (1983) Osmium-187/Osmium-186 in manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* 222 :613-615
- Lyle M (1976) Estimation of Hydrothermal manganese input to the oceans. *Geology* 4 :733-736
- Lyons JB, Officer CB (1992) Mineralogy and petrology of the Haiti Cretaceous-Tertiary section. *Earth Planet Sci Letters* 109 :205-224
- MacDougall JD (1988) Seawater strontium isotopes, acid rain, and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Science* 239 :485-487
- MacLeod N, Keller G (1991a) Hiatus distributions and mass extinctions at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 19 :497-501

- MacLeod N, Keller G (1991b) How complete are Cretaceous-Tertiary boundary sections? A chronostratigraphic estimate based on graphic correlation. *Geol Soc Amer Bull* 103 :1439-1457
- Magaritz M (1974) Lithification of chalky limestone. A case study in Senonian rocks from Israël. *Jour Sed Petrol* 44 (3):947-954
- Margolis SV, Kroopnick PM, Goodney DE, Dudley WG, Mahoney MA (1975) Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. *Science* 184 :555-557
- Margolis SV, Mount JF, Doehne E, Showers W, Ward P (1987) The Cretaceous-Tertiary boundary carbon and oxygen isotope stratigraphy, diagenesis and paleoceanography at Zumaya, Spain. *Paleoceanography* 2 :361-377
- Martin EE, Macdougall JD (1991) Seawater Sr isotopes at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Earth Planet Sci Letters* 104 :166-180
- Martín Ramos JD (1990) Programa de control y análisis del difractorómetro de rayos X. Dep Leg M-11719
- Martín Vivaldi JL, Rodríguez Gallego (1961) Some problems in the identification in clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. Part I. Chlorite-kaolinite mixtures. *Clay Miner Bull* 4 :228-292
- Martínez Gallego J, Molina E (1975) Estudio del tránsito Eoceno-Oligoceno con foraminíferos planctónicos al sur de torre Cardela (Prov. de Granada, Zona Subbética). *Cuad Geol Univ Granada* 6 :177-195
- Martínez Ruíz F, Acquafredda P, Ortega Huertas M (1992d) The contribution of electron microscopy for understanding of the genesis of spherules at Caravaca (Spain). *Electron Microscopy* 2 :573-574
- Martínez Ruíz F, Acquafredda P, Palomo I, Ortega Huertas M (1992c) New data on the spherules from the Cretaceous-Tertiary boundary layer at Caravaca (SE Spain). *Geogaceta* 12 :30-32
- Martínez Ruíz F, Oddone M, Barbieri M, Moresi M, Palomo I, Ortega Huertas M (1991) Iridium, strontium isotopes and trace element patterns in the Cretaceous-Tertiary boundary at Monte Urko (País Vasco, Spain). *Bol Soc Esp Min* 14 (1):118-119
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Barbieri M, Palomo I (1993) PGE anomalies and strontium isotopes at the K/T boundary in the Basque Cantabrian basin (Spain and France). *Terra Cognita* 5: 696-697
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I (1990) Mineralogía y geoquímica del tránsito Cretácico-Terciario en la secuencia de Agost (Provincia de Alicante, España). *Bol Soc Esp Min* 13 (1):116-117
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I (1992e) Clay mineralogy across the Cretaceous-Tertiary boundary in the betic cordilleras (Spain). *Mediterranean Clay Meeting* :100-101
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I (1992f) Preliminary study of mineralogy and geochemistry across the Paleocene/Eocene boundary at Zumaya section (Northern Spain). *IGCP Project 308: "Paleocene/Eocene Boundary Events"*. Inter Meeting & Field Conf Zaragoza, Spain :10
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I, Barbieri M (1992a) The geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (southeast Spain). *Chem Geol* 95 :265-281
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I, Moresi M (1992b) Geochemical anomalies in sediments of the Cretaceous-Tertiary boundary. A comparative study of several stratigraphical sequences. *Congr Geoquím España* 1 :211-222
- Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I (1992g) Geochemical characterization of the Paleocene/Eocene boundary at Caravaca (SE Spain). *IGCP project 308: "Paleocene/Eocene Boundary Events"*. Inter Meeting & Field Conf Zaragoza, Spain :26
- Martini E (1961) Nannoplankton aus dem Tertiär und der obersten Kreide von Sw. Frankreich. *Senck Leth* 42 :1-32
- Mary C, Moreau MG, Orue-Etxebarria X, Apellaniz E, Courtillot V (1991) Biostratigraphy and magnetostratigraphy of the Cretaceous-Tertiary Soplana section (Basque country). *Earth Planet Sci Letters* 106 :133-150
- Mason B (1973) Handbook of elemental abundances in Meteorites. Bordon & Breach, New York

- Mason B, Moore CB (1982) Principles of Geochemistry. 4th Ed. John Wiley & Sons, New York 344pp
- Mathey B (1982) El Cretácico superior del Arco Vasco. En: El Cretácico de España. Univ Complutense, Madrid, pp 111-135
- Mathey B (1983) Le système des flyschs calcaires et le système flyschs marno-calcaires. Mem Géol Univ Dijon :83-107
- Mathey B (1987) Les flysch du Crétacé supérieur des Pyrénées basques (France, Espagne). Mém Géol Univ Dijon :1-12
- Mathey B (1988) Paleogeographical evolution of the Basco-Cantabrian domain during the Upper Cretaceous. Rev Soc Esp Paleont N° Extraord :142-147
- Matter A, Douglas G, Perch-Nielsen K (1975) Fossils preservation, geochemistry and diagenesis of pelagic carbonates from Shatsky Rise, NW Pacific. Init Repts DSDP 32 :891-907
- Maurasse FJ-MR In: Alvarez W, Asaro F, Michel HV, Alvarez LW (1982) Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction. Geol Soc Amer Spec Pap 190 :305-315
- Maurasse F, Glass BP (1976) Radiolarian stratigraphy and North American microtektites in Caribbean core RC9-58; implications concerning the age of the Eocene/Oligocene boundary. Proc 7th Caribbean Geol Conf, Guadeloupe 205-212 :
- McDonald I, Tredoux M, de Wit MJ, Hart RJ (1991) Investigations into the role of carbon monoxide in magma chambers and possible transport of the PGE as volatile carbonyl complexes. Australian PGE Meeting: 36-37
- McKenzie JA, Bernoulli D, Garrisson RE (1978) Lithification of pelagic-hemipelagic sediments at DSDP site 372: Oxygen isotope alteration with diagenesis. Init Repts DSDP 42A :473-478
- McKenzie JA (1985) Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environments. In: Stumm E (ed) Chemical processes. John Wiley & Sons, New York pp 99-118
- McLaren DJ, Goodfellow Wd (1990) Geological and biological consequences of giant impacts. Ann Rev Earth Planet Sci 18 :123-171
- McLean DM (1985) Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. Cret Res 6 :235-259
- McLennan SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: BR Lipin & GA McKay (ed) Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy, Miner Soc Amer 20:pp169-200
- McMurtry GM, Wang CH, Yeh HW (1983) Chemical and isotopic investigations into the origin of clay minerals from the Galapagos hydrothermal mounds fields. Geochim Cosmochim Acta 47 :475-489
- Melosh HJ, Vickery AM (1991) Melt droplet formation in energetic impact events. Nature 350 :494-496
- Melson WG, Thompson G (1973) Glassy abyssal basalts, Atlantic sea floor near St. Paul's rocks: petrography and composition of secondary clay minerals. Geol Soc Amer Bull 84 :703-716
- Mevel C (1980) Mineralogy and Chemistry of secondary phases in low temperature altered basalts from DSDP legs 51, 52 and 53. In: T Donnelly, J Francheteau et al. (eds). Init Repts DSDP US Gov Print Of 51, 52, 53 (2):1299-1312
- Michard G (1969) Contribution à l'étude du comportement du manganèse dans la sédimentation chimique. Thèse Sci d'Etat, Paris, 195pp
- Michard G, Albaredè A, Michard A, Minster JF, Charlou JL, Tan N (1984) Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise hydrothermal site. Earth Planet Sci Letters 67 :297-307
- Michel HV, Asaro F, Alvarez W, Alvarez LW (1982) Abundance profiles of iridium and other elements near the Cretaceous-Tertiary boundary in hole 516F of Deep Sea Drilling Project. Leg 7. Init Repts DSDP 72 :931-936
- Michel HV, Asaro F, Alvarez W, Alvarez LW (1985) Elemental profile of iridium and other elements near the Cretaceous-Tertiary boundary in hole 577B. Init Repts DSDP 86 :
- Miller KG, Fairbarks RG, Mountain GS (1987a) Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion. Paleoceanography 2 :1-19

- Miller KG, Janecek TR, Katz M, Keil DJ (1987b) Abyssal circulation and benthic foraminiferal changes near the Paleocene/Eocene boundary. *Paleoceanography* 2 :741-761
- Molina Cámara JM (1987) Análisis de facies del Mesozoico en el Subbético Externo (provincia de Córdoba y Sur de Jaén). Tesis Univ Granada, 528pp
- Molina E (1979) Oligoceno-Mioceno inferior por medio de foraminíferos planctónicos en el sector central de las Cordilleras Béticas. Tesis Univ Granada, 342pp
- Molina E (1986) Description and biostratigraphy of the main reference section of the Eocene-Oligocene boundary in Spain: Fuente Caldera section. In: CH Pomerol & Premoli-Silva I (eds) Terminal Eocene Events. *Develop Paleontol Stratigr*, 9. Elsevier, Amsterdam Oxford New York Tokyo, pp53-64
- Molina E, Gonzalvo C, Keller G (1992) Eventos paleoceanográficos en el tránsito Eoceno-Oligoceno por medio de foraminíferos planctónicos. III Congr Geol Esp y VIII Latinoamer Geol 1 :529-533
- Molina E, Monaco P, Nocchi M, Parisi G (1986) Biostratigraphic correlation between the Central Subbetic (Spain) and Umbro-Marchean (Italy) pelagic sequences at the Eocene/Oligocene boundary using foraminifera. In: CH Pomerol & I Premoli-Silva (eds) Terminal Eocene Events. *Develop Paleontol Stratigr*, 9. Elsevier, Amsterdam Oxford New Work Tokyo, pp75-86
- Montanari A (1986) Spherules from the Cretaceous-Tertiary boundary clay at Gubbio, Italy: the problem of outcrop contamination. *Geology* 14 :1024-1026
- Montanari A (1990) Geochronology of the terminal Eocene impacts; an update. *Geol Soc Amer Spec Paper* 247 :607-616
- Montanari A (1991) Authigenesis of impact spheroids in the K/T boundary clay from Italy: new constraints for high-resolution stratigraphy of terminal Cretaceous events. *Jour Sed Petrol* 671 (3):315-339
- Montanari A, Hay RL, Alvarez W, Asaro F, Michel HV, Alvarez LW, Smit J (1983) Spheroids at the Cretaceous-Tertiary boundary are altered impact droplets of basaltic composition. *Geology* 11 :668-671
- Morgan JW (1986) Ultramafic xenoliths: clues to Earth's late accretionary history. *Jour Geophys Res* 91 (B12):12375-12387
- Mottl MJ, Holland HD (1978) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater I. Experimental result for major and minor components of seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 42 :1103-1115
- Mount JF, Margolis SV, Showers W, Ward P, Doehne E (1986) Carbon and oxygen isotope stratigraphy of the upper Maastrichtian, Zumaya, Spain: a record of oceanographic and biologic changes at the end of the Cretaceous period. *Palaios* 1 :87-92
- Mount JF, Ward P (1986) Origin of limestone/marl alternations in the Upper Maastrichtian of Zumaya, Spain. *Jour Sed Petrol* 56 :228-236
- Mountain BW, Wood SA (1987) Solubility and transport of platinum-group elements in hydrothermal solutions: thermodynamic and physical chemical constraints. In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW & Cribb S (eds) *Geo-Platinum*. Elsevier Applied Science, London New York
- Mucci A (1988) Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim Cosmochim Acta* 52 :1859-1868
- Murray JW (1981) Contrasting chemistry of manganese and chromium in sea water. In: *Congres "Trace metals in sea water"*. Ed. Nato Advanced Res Inst, Italy
- Murray JW, Dillard JG (1979) The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochim Cosmochim Acta* 43 :781-787
- Murray RW, ten Brink MRB, Jones DL, Gerlach DC, Russ III GP (1990) Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology* 18 :268-271
- Naldrett AJ, Duke JM (1980) Pt metals in magmatic sulfide ores; the occurrence of these metals is discussed in relation to the formation importance of these ores. *Science* 208 :1417-1424
- Naslund HR, Officer Cb, Johnson GD (1986) Microspherules in upper Cretaceous and lower Tertiary clay layers at Gubbio, Italy. *Geology* 14 :923-926

- Nazarov MA, Barsukowa LD, Kolesov GM, Naisdin DP, Alekseev AS, Vernadsky VI (1982) Extraterrestrial event at the Cretaceous/Tertiary boundary: New geochemical and mineralogical data. *Lunar & Planet Sci Conf* 13 :580
- Nelson BK, MacLeod GK, Ward PD (1991) Rapid change in strontium isotopic composition of sea water before the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 351 :644-647
- Nieto García F, López Galindo A, Peinado Fenoll E (1989) Manual del usuario para los programas de utilización del Difractómetro de rayos X. Univ Granada Dep Leg GR.231/1989
- O'Brien NR, Slatt RM (1990) *Argillaceous Rock Atlas*. Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, 141pp
- Odin GS, Fullager P (1988) Geologic significance of the glaucony facies. In: Odin GS (Ed). *Green Marine Clays. Developments in Sedimentology*. Elsevier, Amsterdam, 295-332
- Officer CB, Carter NL (1991) A review of the structure, petrology, and dynamic deformation characteristics of some enigmatic terrestrial structures. *Earth Sci Reviews* 30 :1-49
- Officer CB, Drake CL (1983) The Cretaceous-Tertiary transition. *Science* 219 :1383-1390
- Officer CB, Drake CL (1985) Terminal Cretaceous environmental events. *Science* 227 :1161-1167
- Officer CB, Drake CL, Pindell JL (1992) Cretaceous-Tertiary events and the Caribbean caper. *GSA Today* 2 (4):69-74
- Officer CB, Hallam A, Drake CL, Devine JD (1987) Late Cretaceous and paroxysmal Cretaceous-Tertiary extinctions. *Nature* 326 :143-149
- Olivarez AM, Owen RM (1989) Plate tectonic reorganizations: implications regarding the formation of hydrothermal ore deposits. *Mar Mining* 14 :123-138
- Olmez I, Finnegan DL, Zoller WH (1986) Iridium emissions from Kilauea volcano. *Jour Geophys Res* 91 (B1):653-663
- Oloriz F, Rodríguez Tovar FJ (1992) Reconsideración del límite Oxfordiense-Kimmeridgiense en el perfil de Puerto Lorente (Prebético Externo). *Geogaceta* 13:92-94
- Ortega Huertas M, Martínez Ruíz F, Acquafredda P, Palomo I (1992) Microanalytical data on K/T boundary potassium feldspar spherules. *Electron Microscopy* 2 :579-580
- Ortega Huertas M, Martínez Ruíz F, Acquafredda P, Palomo I (1993) Composition of cores in potassium feldspar spherules from the Cretaceous-Tertiary boundary at Caravaca (Spain). *C R Acad Sci París, en prensa*
- Ortega Huertas M, Martínez Ruíz F, Palomo I (1991) Distributions of noble metals across the K/T boundary at Agost, SE Spain. *Terra Cognita* 3 (1):308
- Orth CJ, Gilmore JS, Knigh JD, Pillmore CL, Tschudy RH, Fasset JE (1981) An iridium abundance anomaly at the palynological Cretaceous-Tertiary boundary in northern New Mexico. *Science* 214 :1341-1343
- Orue-Etxebarria X (1983, 1984) Los Foraminíferos plactónicos del Paleógeno del Sinclinatorio de Bizkaia (Corte de Sopelana-Punta de la Galea), Parte 1: Kobie (Bilbao) 13, 175-248, 1983; Parte 2: Kobie (Bilbao) 14, 351-429, 1984
- Ostrom ME (1961) Separation of clay minerals from carbonate rocks by wing acid. *Jour Sed Petrol* 31 :124-139
- Palmer MR, Elderfield H (1985) Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature* 314 :526-528
- Palmer MR, Edmond JM (1989) The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet Sci Letters* 92 :11-26
- Palomo I, Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M (1992) Caracterización geoquímica y mineralógica del tránsito Cretácico-Terciario en la Cuenca Vasco-Cantábrica y en las Cordilleras Béticas. III Congr Geol Esp y VIII Latinoamer Geol 3 :19-22
- Papavassiliou CTh, Coscrove ME (1981) Chemical and mineralogical changes during basalt-seawater interaction; site 223, leg 23 DSDO, north-west Indian Ocean. *Mineral Mag* 44 :141-146
- Paquet J (1969) Etude géologique de l'ouest de la province de Murcia (Espagne). *Mém Soc Géol France* 3 :1-270
- Perch-Nielsen K (1979) Calcareous nannofossils at the Cretaceous-Tertiary boundary near Biarritz, France. *Symp Cretaceous-Tertiary Boundary Events* 2 :151-155

- Perch-Nielsen K (1986) Geologic events and the distribution of calcareous nannofossils- some speculations. *Bull Cent Rech Explor Prod Elf-Aquit 10* :421-432
- Perch-Nielsen K, McKenzie JA, He Q (1982) Biostratigraphy and isotope stratigraphy and the "catastrophic" extinction of calcareous nannoplankton at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geol Soc Amer Spec Paper 190* :353-371
- Petterson ML, Carpenter R (1986) Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound lake Washington coast and Saanich Inlet, B.C. *Geochim Cosmochim Acta 50* :353-369
- Piegras DJ, Wasserburg GJ (1980) Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth Planet Sci Letters 50* :128-138
- Piegras DJ, Wasserburg GJ (1982) Isotopic composition of Neodymium in waters from the Drake Passage. *Science 217* :207-217
- Piegras DJ, Wasserburg GJ (1987) Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochim Cosmochim Acta 51* :1257-1271
- Pingitore NE, Eastman MP, Sandige M, Oden K, Freiha B (1988) The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study. *Mar Chem 25* :107-120
- Piper DZ (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summa. *Chem Geol 14* :285-304
- Piper DZ (1971) The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochim Cosmochim Acta 35* :531-550
- Pollastro RM, Pillmore CL (1987) Mineralogy and petrology of the Cretaceous-Tertiary boundary clay bed and adjacent clay-rich rocks. Raton basin. New Mexico and Colorado. *Jour Sed Petrol 57* :456-466
- Potter PE (1978) Petrology and chemistry of modern big river. *Jour Geol 86* :423-449
- Preisinger A, Zobertz E, Gratz AJ, Lahodinsky R, Becke M, Mauritsch HJ, Eder G, Grass F, Rögl F, Stradner H, Surenian R (1986) The Cretaceous-Tertiary boundary in the Gosau Basin, Austria. *Nature 322* :794-799
- Presley BJ, Kolodny Y, Nissembaum A, Kaplan IR (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia II. Trace element distribution in interstitial water and sediments. *Geochim Cosmochim Acta 36* :1073-1090
- Prinn RG, Fegley B Jr (1987) Bolide impact, acid rain, and biospheric traumas at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet Sci Letters 83* :1-15
- Pujalte V, Robles S, Orue-etxebarria X, Zapata M, García Portero J (1989) Influencia del eustatismo y la tectónica en la génesis de secuencias y macrosecuencias deposicionales del Maastrichtiense superior-Eoceno inferior de la Cuenca Vasca. XII Congr Esp Sedim :147-156
- Quinby-Hunt MS, Turekian KK (1983) Distribution of elements in sea water. *EOS 64* :130-132
- Ramírez del Pozo J (1973) Síntesis geológica de la provincia de Alava. *Obra Cultural CAMCV, Vitoria*, pp53-57
- Ramírez del Pozo J (1987) Geología del subsuelo en el sector meridional de la Cuenca Vasco-Cantábrica. *Geogaceta 3* :40-44
- Rampino MR, Reynolds RC (1983) Clay mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science 219* :495-498
- Rat P (1959) Les Pays crétacés basco-cantabriques. *Pub Univ Dijon 18* :525
- Rat P (1983) Les régions basco-cantabriques et nord-ibériques. Présentation, problèmes posés. In: *Vue sur le Crétacé basco-cantabrique et nord-ibérique. Mém Géol Univ Dijon 9* :1-24
- Rat P (1988) The Basque-Cantabrian basin between the Iberian and European plates some facts but still many problems. *Rev Soc Geol España 1* (3-4):327-348
- Rateev MA, Timoveev PP, Rengarten NV (1980) Minerals of the clay fractions in Pliocene-Quaternary sediments of the east equatorial Pacific. *Init Repts DSDP US Gov Print Of 54* :307-318
- Raup DM (1987) Mass extinction: a commentary. *Palaeontology 30* :1-13
- Raup DM (1988) The role of extraterrestrial phenomena in extinction. *Rev Esp Paleont nº Extraord* :99-106

- Ray S, Gault HR, Dodd CG (1957) The separation of clay minerals from carbonate rocks. *Amer Miner* 42 :681-685
- Rea DK, Zachos JC, Owen RM, Gingerich PD (1990) Global change at the Paleocene-Eocene boundary: climatic and evolutionary consequences of tectonic events. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 79 :117-128
- Renard M (1975) Etude géochimique de la fraction carbonatée d'un faciès de bordure de dépôt gypseux (exemple du gypse ludien du Bassin de Paris). *Sedim Geol* 13 :191-231
- Renard M (1979) Aspect Géochimique de la diagenèse des carbonates. Teneurs en strontium et de magnésium des carbonates: essai d'interprétation de l'inversion de la corrélation Sr-Mg observée dans les carbonates du domaine pélagique par rapport à ceux du domaine néritique. *Bull BRGM Sect IV*, 2 :133-152
- Renard M (1985) Géochimie des carbonates pélagiques. Mise en évidence des fluctuations de la composition des eaux océaniques depuis 140 Ma. Essai de chemostratigraphie. *Mem Bur Rech Geol Min*, 650pp
- Renard M (1986) Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, ¹⁸O, ¹³C). *Mar Micropaleontol* 10 :117-164
- Renard M (1987) Chemostratigraphie, In: Ch Pomerol, Cl Babin, Y Lancelot, X Le Pichon, P Rat, M Renard (eds) Stratigraphie, méthodes, principes, applications. Doin, Paris, pp 140-190
- Renard M, Blanc P (1972) Influence des conditions de mise en solution (choix de l'acide, température, durée d'attaque) dans le dosage des éléments-traces des roches carbonatées. *CR Acad Sci Paris* 274D :632-635
- Renard M, Delacotte O, Létolle R (1982) Le strontium et les isotopes stables dans les carbonates totaux de quelques sites de l'Atlantique et de la Téthys. *Bull Soc Géol France* 24 (3) :519-534
- Renard M, Létolle R (1983) Essai d'interprétation du rôle de la profondeur de dépôt dans la répartition des teneurs en manganèse et dans l'évolution du rapport isotopique du carbone des carbonates pélagiques: influence de l'oxygénation du milieu. *C R Acad Sci Paris* 296 :1737-1740
- Renard M, Létolle R, Richebois G (1979b) Some trace elements and their relation to oxygen and carbon isotopes in the carbonate sample recovered from hole 400A of DSDP Leg 48. In: Mantadert DG, Roberts et al (eds). *Init Repts DSDP, US Govt Print Of* 48 :727-740
- Renard M, Richebois G, Létolle R (1979a) Strontium, manganese, and iron contents, and oxygen isotopes in the carbonate fractions recovered from hole 398C, leg 47B. In: WBF Ryan, JC Sibuet et al.. *Init Repts DSDP US Govt Print Of* 47 :497-506
- Renard M, Richebois G, Létolle R (1983) Trace elements and stable isotope geochemistry of Paleocene to Coniacian samples from hole 516F, comparison with North-Atlantic and Thetys sites. In: Pf Baker et al.,(eds). *Init Repts DSDP US Gov Print Of* 72 :399-420
- Rey J, Vera JA (1988) Control tectónico en la sedimentación jurásica de las Sierras de Quipar y Mai Valera (Subbético Externo, prov. Murcia, Spain). *II Congr Geol España Simposios* :271-280
- Reynolds RC (1980) Interstratified clay minerals. In "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification". Mineralogical Society, London, pp 249-304
- Reynolds RC, Hower J (1970) The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clays Clay Miner* 18 :25-36
- Ribbe PH (1983) Chemistry structure and nomenclature of feldspar. *Reviews in Mineralogy Mineral Soc Amer* 2 :1-19
- Richebois G (1990) Dosage de quelques éléments traces dans les eaux naturelles et les roches carbonatées. Application à l'étude géochimique de la coupe du Kef (Tunisie). Thèse Univ Paris VI, 155pp
- Rickard DT (1970) The origin to framboids. *Lithos* 3 :269-293
- Rickard D (1989) Experimental concentration-time curves for the iron (II) sulphide precipitation process in aqueous solutions and their interpretation. *Chem Geol* 78 :315-324
- Robert C, Chamley H (1990) Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous-Tertiary passage. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 79 :205-219

- Robin E, Boclet D, Bonté P, Froget L, Jéhanno C, Rocchia R (1991) The stratigraphic distribution of Ni-rich spinels in Cretaceous-Tertiary boundary rocks at El Kef (Tunisia), Caravaca (Spain) and Hole 761C (Leg 122). *Earth Planet Sci Letters* 107 :715-721
- Robin E, Bonté Ph, Froget L, Jéhanno C, Rocchia R (1992) Formation of spinels in cosmic objects during atmospheric entry: a clue to the Cretaceous-Tertiary boundary event. *Earth Planet Sci Letters* 108 :181-190
- Rocchia R, Boclet D, Bonté P, Buffeaut E, Orue-Etxebarria X, Jaeger J, Jéhanno C (1988) Structure de l'anomalie en iridium à la limite Crétacé-Tertiaire du site de Sopelana (Pays basque Español). *CR Acad Sci Paris* 307 (II):1217-1223
- Rocchia R, Boclet D, Bonté P, Devineau J, Jéhanno C, Renard M (1987) Comparaison des distributions de l'iridium observées à la limite Crétacé-Tertiaire dans divers sites européens. *Mem Soc Geol France* 150 :95-103
- Rocchia R, Boclet D, Bonté P, Jéhanno C, Chen Y, Courtillot V, Mary C, Wezel F (1990a) The Cretaceous-Tertiary boundary at Gubbio revisited: vertical extent of the Ir anomaly. *Earth Planet Sci Letters* 99 :206-219
- Rocchia R, Granier B, Bellier JP, Boclet D, Bonté P, Fourcade E, Galbrun B, Jéhanno C, Lambert B, Rasplus L, Renard M (1990b) Le limite Crétacé-Tertiaire du site de Finestrat (province d'Alicante, Espagne). *C R Acad Sci Paris* 310 :391-397
- Rocchia R, Renard M, Boclet D, Bonté P (1984) Essai d'évaluation de la durée de la transition Crétacé/Tertiaire par l'évolution de l'anomalie en iridium; implication dans la recherche de la cause de crise biologique. *Bull Soc Géol France* 26 (6):1193-1202
- Rodríguez Gallego M, Martín Pozas JM, Martín Vivaldi JL (1969) Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Influencia de las sustituciones isomórficas y cristalinidad. *Ann R Soc Esp Fis Quim* 65 :25-29
- Rodríguez Tovar, FJ (1990) Estudio de la ritmita Kimmeridgiense en el Prebético central (sectores de Cazorla y Segura de la Sierra). Tesis Lic, Univ Granada, 197pp
- Romein AJT (1977) Calcareous nannofossils from the Cretaceous-Tertiary boundary interval in the Barranco del Gredero (Caravaca, Prov. Murcia, S.E. Spain) I and II. *Proc Kon Nederl Akad* 80 (4):256-279
- Romein AJT (1979) Lineages in early Paleogene calcareous nannoplakton. *Utrecht Micropaleontol Bull* 22 :1-231
- Rona PA, Richardson ES (1978) Early Cenozoic global plate reorganization. *Earth Planet Sci Letters* 40 :1-11
- Rusinov VL, Laputina IP, Muravitskaja GN, Zujagin BB (1980) Clay minerals in basalts from DSDP sites 417 and 418. *Init Repts DSDP US Gov Print Of* 51, 52, 53 (2):1265-1271
- Sawlowicz Z (1991) The relationship between copper mineralization and organic matter. In: Pagel & Leroy (eds) *Source, Transport and Deposition of Metals*. Balkema, Rotterdam, pp 589-592
- Schmitz B (1985) Metals precipitation in the Cretaceous-Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Denmark. *Geochim Cosmochim Acta* 49 :2361-2370
- Schmitz B (1992) Chalcophile elements and Ir in continental Cretaceous-Tertiary boundary clays from the western interior of the USA. *Geochim Cosmochim Acta* 56 :1695-1703
- Schmitz B, Andersson P, Dahl J (1988) Iridium, sulfur isotopes and rare earth element in the Cretaceous-Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Denmark. *Geochim Cosmochim Acta* 52 :229-236
- Schmitz B, Asaro F, Michel HV, Thierstein HR, Hubert BT (1991) Elements stratigraphy across the Cretaceous-Tertiary boundary in hole 738C. *Proc ODP Prog Sci Res* 119B :719-730
- Scholle PA (1977) Chalk diagenesis and its relation to petroleum exploration: oil from chalk, a modern miracle?. *Amer Assoc Petrol Geol Bull* 61 :982-1009
- Schultz LG (1969) Lithium and potassium absorption, dehydroxilation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner* 19 :137-150
- Sepkoski JJ Jr (1989) Periodicity in extinction and the problem of catastrophism in the history of life. *Jour Geol Soc London* 146 :7-19

- Shackleton NJ (1973) Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthic foraminifera genus *Uvigerina* isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Coll Intern CNRS* 219 :203-209
- Shackleton NJ, Hall MA, Boersma A (1984) Oxygen and carbon isotope data from leg 74 foraminifers. *Init Repts DSDP US Govt Print Of 74* :599-613
- Shackleton NS, Kennet JP (1975) Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation Antarctic Glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. *Init Repts DSDP US Govt Print Of 29* :743-755
- Sharpton VL, Ward PD (1990) Global catastrophes in Earth History; An Interdisciplinary Conference on Impact, Volcanism, and Mass Mortality. *Geol Soc Amer Spec Pub*, 631pp
- Shaw HF, Wasserburg GJ (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim Cosmochim Acta* 49 :503-518
- Sigurdsson H, D'Hondt S, Arthur MA, Bralower TJ, Zachos JC, Fossen M, Channell, ET (1991) Glass from the Cretaceous-Tertiary boundary in Haiti. *Nature* 349 :482-486
- Smit J (1977) Discovery of a planktonic foraminifera association between the *Abathomphalus Mayaroensis* zone and the "*Globigerina*" *Eugubina* zone at the Cretaceous-Tertiary boundary in the Barranco del Gredero (Caravaca, SE Spain); a preliminary report. *Proc of the koninklijke AK van wetenschappen Ser B80* (4):280-289
- Smit J (1984) Evidence for worldwide microtektite strewn field at the Cretaceous-tertiary boundary (abstract). *Geol Soc Amer Abstracts with Programs* 16 :659
- Smit J (1989) High-Resolution stratigraphy at Cretaceous-Tertiary Boundary. 28th Inter Geol Congr 3 :136-137
- Smit J (1990) Meteorite impact, extinctions and the Cretaceous-Tertiary Boundary. *Geol Mijnb* 69 :187-204
- Smit J (1991) Where did it happen?. *Nature* 349 :461-462
- Smit J, Alvarez W, Montanari A, Swinburne M, Van Kempen TM, Klaver G, Lustenhouwer WJ (1992a) "Teckites" and microtektites at the Cretaceous-Tertiary boundary : two strewn fields, one crater?. *Proc Lunar Planet Sci* 22 :87-100
- Smit J, Hertogen J (1980) An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 285 :198-200
- Smit J, Klaver G (1981) Sanidine spherules at the Cretaceous-Tertiary boundary indicate a large impact event. *Nature* 292 :47-49
- Smit J, Klaver G, Kempen MG (1987) Three unusually complete spanish K/T boundary sections: Caravaca, Agost, Zumaya. *Conf Palaeontology and evolution: Extinction Events* :270
- Smit J, Kyte FT (1984) Siderophile-rich magnetic spheroids from the Cretaceous-Tertiary boundary in Umbria, Italy. *Nature* 310 :403-405
- Smit J, Montanari A, Swinburne NHM, Alvarez W, Hildebrand AR, Margolis SV, Claeys P, Lowrie W, Asaro F (1992b) Tektite-bearing, deep-water clastic unit at the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Mexico. *Geology* 20 :99-103
- Smit J, Romein AJT (1985) A sequence of events across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet Sci Letters* 74 :155-170
- Smit J, ten Kate WGHZ (1982) Trace elements patterns at the Cretaceous-Tertiary boundary. Consequences of large impact. *Cretaceous Research* 3 :307-332
- Srodon J (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays Clay Miner* 32 :337-349
- Stott LD, Kennett JP (1989) New constraints on early Tertiary palaeoproductivity from carbon isotopes in foraminifera. *Nature* 342 :526-529
- Stott LD, Kennett JP (1990) The paleoceanographic and paleoclimatic signature of the Cretaceous-Tertiary boundary in the Antarctic: stable isotopic results from ODP Leg 113-1. *Proc ODP* 113 :829-846
- Strong CP, Brooks RR, Wilson SM, Reeves RD, Orth CJ, Mao X, Quintana LR, Anders E (1987) A new Cretaceous-Tertiary boundary site at Flaxbourne River, New Zealand: Biostratigraphy and geochemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 51 :2769-2777

- Sun YY, Chai CF, Ma SL, Mao XY, Xu DY, Zhang QW, Chen CZ, Yang ZZ (1984) Ir anomaly in the Permian-Triassic boundary clay at Changxing, Zhejiang, China and its significance. *Intern Geol Cong* 27th Abstr 8 :309-310
- Surlyk F (1980) The Cretaceous-Tertiary boundary event. *Nature* 285 :187-188
- Surlyk F (1992) Mass extinctions: events. Cretaceous-Tertiary (marine). In: Briggs DEG & Crowther PR (eds). Blackwell Sci Pub, Oxford
- Takeda H (1989) Mineralogy of coexisting pyroxenes in magnesian urelites and their formations conditions. *Earth Planet Sci Letters* 93 :181-194
- Taylor SR, McLennan SM (1985) The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Sci Pub, Oxford, 312pp
- Tjalsma RC, Lohmann GP (1983) Paleocene-Eocene bathyal and abyssal benthic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Micropaleontol Spec Publ* 4 :90pp
- Tomeoka K, Takeda H (1990) Fe-S-Ca-Al-bearing carbonaceous vein in the Yamato-74130 ureilite: Evidence for a genetic link to carbonaceous chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* 54 :1475-1481
- Toutain JP, Meyer G (1989) Iridium bearing sublimates at a hot spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophys Res Letters* 16 :1391-1394
- Tredoux M, Sellschop JPF, Watterson JI, Erasmus CS (1983) A versatile charged particle activation technique for the analysis of the noble metals. *Jour Radioanal Chem* 76 :171-180
- Tredoux M, Wit MJ, Hart RJ, Lindsay NM, Verhagen B, Sellschop JPF (1989) Chimiostatigraphy across the Cretaceous-Tertiary boundary and a critical assessment of the iridium anomaly. *Jour Geol* 97 :585-605
- Tuholke BE, Ludwig WJ (1982) Structure and origin of the anomaly ridge, western north Atlantic ocean. *Jour Geophys Res* 87 :9389-9407
- Turekian KK, Wedepohl KH (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol Soc Amer Bull* 72 :175-192
- Urey HCB (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour Chem Soc* :562-581
- Vail PR, Mitchum RM, Thompson S (1977) Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 4: global cycles of relative changes of sea level. In: CE Payton (ed) *Seismic stratigraphy. Applications to hydrocarbon exploration*. Amer Assoc Petrol Geol 26 :83-97
- Van der Flier-Keller E, Fyfe WS (1987) Geochemistry of two Cretaceous coal-bearing sequences: James Bay lowlands, Northern Ontario, and Peace River basin, northeast British Columbia. *Can Jour Earth Sci* 24 :1038-1052
- Van Veen GW (1969) Geological investigations in the region west of Caravaca, South-eastern Spain. Thesis Univ Amsterdam, 149pp
- Vandenberg J (1980) New paleomagnetic data from the Iberian Peninsula. *Geol Mijnb* 59 :49-60
- Vannucci S, Pancani MG, Vaselli O, Caradosi N (1990) Mineralogical and geochemical features of the Cretaceous-Tertiary boundary in the Barranco del Gredero Section (Caravaca SE Spain). *Chem Erde* 50 :189-202
- Veizer J (1977) Diagenesis of Pre-Quaternary carbonates as indicated by tracer studies. *Jour Sed Petrol* 47 (2):565-581
- Veizer J (1989) Strontium isotopes in seawater through time. *Annu Rev Earth Planet Sci* 17 :141-167
- Veizer J, Compston W (1974) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim Cosmochim Acta* 386 :1461-1484
- Veizer J, Lemieux J, Jones B, Gibling MR, Savelle J (1978) Paleosalinity and dolomitization of a lower paleozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada. *Can Jour Earth Sci* 15 :1443-1461
- Velde B (1985) Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. *Development in Sedimentology* 40. Elsevier Sci Pub, Amsterdam, 423pp
- Vera JA (1983) Las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. Libro Jubilar J.M. Rios, Geología de España, pp 218-251
- Vera JA (1988) Evolución de los sistemas de depósito en el margen ibérico de la Cordillera Bética. *Rev Soc Geol España* 1 (3-4):373-391

- Vera JA (1989) Diferenciación de unidades estratigráficas en materiales pelágicos. *Rev Soc Geol España* 2 (3-4):335-374
- Vera JA (1990) Estratigrafía y geología de eventos. *Acad Ci Mat Fis-Quim Nat, Granada*, 44pp
- Vera JA, García Hernández M, López Garrido AC, Comas MC, Ruíz Ortiz PA, Martín Algarra A (1982) El cretácico de las Cordilleras Béticas. En: *El Cretácico de España*. Edit Univ Complut, Madrid, pp 515-630
- Wadleigh MA, Veizer J, Brooks C (1985) Strontium and its isotopes in Canadian rivers: fluxes and global implications. *Geochim Cosmochim Acta* 49 :1727-1736
- Waldbaum DR, Thompson Jr JB (1968) Mixing properties of sanidine crystalline solutions. II calculations based on volumen data. *Amer Miner* 53 :2000-2017
- Ward JC (1970) The structure and properties of some iron sulfides. *Rev Pure Applied Chem* 20 :175-206
- Ward P, Wiedmann J (1983) The Maastrichtian ammonite succession at Zumaya, Spain. Abstracts Symp Cretaceous stage boundaries, Copenhagen, pp 205-208
- Ward PD (1988) Maastrichtian ammonite and inoceramid ranges from Bay of Biscay Cretaceous-Tertiary boundary sections. *Rev Soc Esp Paleontol N° Extraord* :119-126
- Warren EA, Ransom B (1992) The influence of analytical error upon the interpretation of chemical variations in clay minerals. *Clay Miner* 27 :193-209
- Wasson JT, Chou CL, Bild RW, Badecker PA (1976) Classification and elemental fractionation among ureilites. *Geochim Cosmochim Acta* 40 :1449-1458
- Wedepohl KH (1978) *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlín
- Westland AD (1981) Inorganic chemistry of the platinum group elements. In: Cabri LJ (ed) *The platinum-group elements : mineralogy, geology, recovery*. *Can Inst Min Metall Spec* 23 :5-18
- Wezel FC, Vannucci S, Vannucci R (1981) Découverte de divers niveaux riches en iridium dans la "scaglia rossa" et la "scaglia bianca" de l'Appenin d'Ombrie-Marches (Italie). *C R Acad Sci, Paris II* 293 :837-844
- White RS, McKenzie DP (1989) Magmatism at rift zones. The generation of volcanic continental margins and flood basalts. *Jour Geophys Res* 94 :7685-7729
- Whittle CK (1986) Comparison of sedimentary chlorite composition by X-ray diffracction and analytical TEM. *Clay Miner* 21 :937-947
- Wiedmann J (1969) The heteromorphs and ammonoids extinction. *Biol Rev* 44 :563-602
- Wiedmann J (1981) In: *Field Guide: excursions to Coniacian-Maastrichtian of Basque-Cantabrian Basin*. Lamolda A, Rodríguez Lázaro & Wiedmann J (eds). *Pub Univ Autón, Barcelona* 14 :53pp
- Wiedmann J (1988) The Basque coastal sections of the K/T boundary - a key to understanding "mass extinction" in the fossil record. *Rev Soc Esp Paleontol N° Extraord* :127-140
- Wolf KH (1976) *Handbook of Strata-bound and stratiform ore deposits. II. Regional studies and specific deposits*. Elsevier Sci Pub Com 6 :353-406
- Wolery TJ, Sleep NH (1976) Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *Jour Geol* 84 :249-275
- Wright A, Heath R, Burckle L (1982) Glomer Challenger at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 299 :208
- Wright TL, Stewart BD (1968) X ray and optical study of alkali feldspar. I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V. *Amer Miner* 53 :38-87
- Xu DY, Ma SL, Chai ZF, Mao XY, Sun YY, Zhang QW, Yang ZZ (1985) Abundance variation of iridium and trace elements at the Permian-Triassic boundary at Shangsi in China. *Nature* 314 :154-156
- Xu DY, Yan Z (1991) On the catastrophic event markers of the Permian-Triassic boundary in China. In: *Event Markers in Earth History, Meeting at Calgary Alberta, August 28-30, Programs and Abstracts*, p 76
- Zachos JC, Arthur MA (1986) Paleooceanography of the Cretaceous-Tertiary boundary event: influences from stable isotopic and other data. *Paleoceanography* 1 :5-26
- Zachos JC, Arthur MA, Dean WE (1989) Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 337 :61-64

Zachos JC, Arthur MA, Thunell RC, Williams DF, Tappa EJ (1984) Stable isotope and trace element geochemistry of carbonate sediments across the Cretaceous-Tertiary boundary at Deep Sea Drilling Project Hole 577, leg 86. Init Repts DSDP :513-532

Zavarzin GA (1961) Symbiotic culture of the new manganese oxidizing microorganisms. *Mikrobiologiya* 30 :393-395

Zbik M (1984) Morphology of the outermost shells of the tunguska black magnetic spherules. *Jour Geophys Res* 89 :B605-B611

Zharov VA, Sovga YY, Solov'yeva LV, Boguslavskiy SG, Babinets AY (1983) The distribution of copper, zinc, molybdenum and uranium in Black Sea bottom sediments. *Geochem Int* 20 :154-161

Zhou I, Kyte F (1988) The Permian-Triassic boundary event: a geochemical study of three Chinese sections. *Earth Planet Sci Letters* 90 :411-421

Zhou L, Kyte FT, Bohor BF (1991) Cretaceous-Tertiary boundary of DSDP site 596, South Pacific. *Geology* 19 :694-697

Zoller WH, Parrington JR, Kotra JMP (1983) Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano. *Science* 222 :1118-1121