

DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE CRISTALES Y FRAMBOIDES DE MINERALES DE HIERRO EN LAS CHIMENEAS SUBMARINAS METANÓGENAS DEL GOLFO DE CÁDIZ

R. MERINERO ⁽¹⁾, R. LUNAR ⁽¹⁾ Y J. MARTÍNEZ-FRÍAS ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense, 28040 Madrid

⁽²⁾ Laboratorio de Geología Planetaria, Centro de Astrobiología, CSIC/INTA, Torrejón de Ardoz, 28850 Madrid

e-mail: rmeriner@geo.ucm.es

INTRODUCCIÓN

Las formas de las distribuciones de tamaños cristalinicos (DTCs) de muestras naturales y sintéticas pueden aportar información sobre las historias de crecimiento cristalinico de poblaciones de cristales (Eberl et al., 1998). Estas DTCs pueden ser el resultado de crecimiento de cristales, en sistemas abiertos, controlado por el área superficial, por la disponibilidad de nutrientes o ser completamente aleatorio. Por otro lado, en sistemas cerrados, en los cuales la composición de la solución se mantiene en equilibrio, el crecimiento puede deberse a maduración de Ostwald (Ostwald ripening) o maduración aleatoria (no Ostwald ripening).

En este trabajo se han calculado las distribuciones de tamaños cristalinicos de minerales de hierro que se han descrito en el interior de chimeneas submarinas asociadas a emisiones submarinas de metano del Golfo de Cádiz (Merinero et al., 2005) para averiguar los mecanismos de crecimiento que han dado lugar a las texturas observadas. Estas chimeneas están constituidas por una estructura carbonatada que engloba granos de cuarzo y conchas de foraminíferos y ostrácodos como principales componentes. La porosidad generada tanto en el interior de conchas como en huecos del interior de la estructura se encuentra rellena, en muchos casos, por minerales de hierro (principalmente goethita pero también pirita) con morfologías framboidales y euhedrales. La formación de estos minerales de hierro así como la precipitación de los carbonatos que forman las chimeneas parece estar unida a la actividad microbiana, en concreto a la oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos producidas por consorcios de bacterias y arqueas (Merinero et al., 2005).

El objetivo principal ha sido comprobar el efecto que tiene en los DTCs por un lado la disponibilidad de espacio en los huecos donde han crecido los cristales, y por otro la disponibilidad de nutrientes (hierro y sulfatos principalmente) para que se produzca la reducción

bacteriana de sulfatos y la posterior precipitación de sulfuros de hierro a partir de los cuales se ha formado la goethita pseudomorfa de pirita.

METODOLOGÍA

Entre más de 20 muestras que se esperaba contuviesen un mayor número de minerales de hierro, se han seleccionado dos chimeneas carbonatadas para realizar este estudio. Todas ellas han sido recogidas sobre el fondo oceánico del Golfo de Cádiz en sendas campañas oceanográficas a bordo del B/O Cornide de Saavedra, durante los años 2000 y 2001, donde se obtuvieron más de 200 muestras de chimeneas carbonatadas asociadas a emisiones frías de metano con composiciones isotópicas de carbono empobrecidas (Díaz-del-Río et al., 2003).

Las muestras se han estudiado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido y microsonda electrónica WDS (EPMA, Electrón Probe Micro Analyzer) marca JEOL modelo Superprobe JXA-8900M ubicado en el Centro de Microscopía Electrónica Lluís Brú de la Universidad Complutense de Madrid. Las dimensiones de los cristales y framboides de pirita y goethita se han medido sobre imágenes digitalizadas obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, usando el programa Jasc Paint Shop Pro versión 9. Para ello se han trazado elipses que se ajustaban a las proyecciones bidimensionales de los cristales y framboides. Se tomó como longitud y anchura de los cristales los ejes mayor y menor de la elipse que mejor se adaptaba a los mismos. Aunque existen errores debidos a la incertidumbre del uso de datos bidimensionales para orientaciones desconocidas de cristales tridimensionales y a la aproximación de cristales irregulares mediante elipses, estos son pequeños y los datos nos han permitido realizar una evaluación estadística consistente de las dimensiones de los cristales y framboides en las muestras seleccionadas. Posteriormente se han comparado los diagramas de distribución de ta-

Muestra	Mineralogía	Número de cristales	Media (µm)	Desviación estándar	Mínimo (µm)	Máximo (µm)	α	β ²
18220018-AN01	Pirita	647	6,37	2,41	1,81	25,59	1,77	0,166
10SN0004-AN00	Goethita	358	5,51	2,32	1,39	12,27	1,61	0,209
10SN0004-AN00	Goethita	525	7,92	4,4	2,19	38,17	1,92	0,236
10SN0004-AN00	Goethita	132	18,03	4,12	7,21	27,16	2,90	0,063

Tabla 1: Datos estadísticos de las distribuciones de tamaños de las poblaciones de cristales y framboides

Muestra	Textura	Lugar	Dimensiones del hueco (µm)	Forma del DTC	Mecanismo de crecimiento simulado	Valor χ^2	Grados de libertad	Nivel de significación (%)
18220018-AN01	Euhedral	Interior conchas de Foraminíferos	63 – 98	Casi Gaussiana	Crecimiento controlado por superficie y Ostwald Ripening	15,76	9	Entre 5 y 10
10SN0004-AN00	Euhedral	Interior conchas de Foraminíferos	108 – 134	Lognormal	Crecimiento controlado por superficie y posteriormente por aportes	9,42	8	>20
10SN0004-AN00	Framboidal	Interior conchas de Foraminíferos	100 – 380	Lognormal	Crecimiento controlado por superficie, posteriormente por aportes y Ostwald Ripening	15,61	10	Entre 10 y 20
10SN0004-AN00	Framboidal	Rellenando huecos de la estructura	> 400	Ostwald Ripening	Crecimiento controlado por superficie y Ostwald Ripening	11,49	8	Entre 10 y 20

Tabla 2: Información sobre las texturas y porosidad asociada a las muestras así como los mecanismos de crecimiento simulados y los resultados de los test- χ^2

maños cristalinos observados con curvas simuladas que fueron calculadas para distintos mecanismos de nucleación y crecimiento usando el software GALOPER (Growth According to the Law of Proportionate Effect) de Eberl et al., 1998. Dicha comparación se ha realizado usando el test- χ^2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han elegido cuatro poblaciones correspondientes a cristales euhedrales y framboides que se encontraban tanto en el interior de conchas de foraminíferos como rellenando huecos en el interior de la estructura

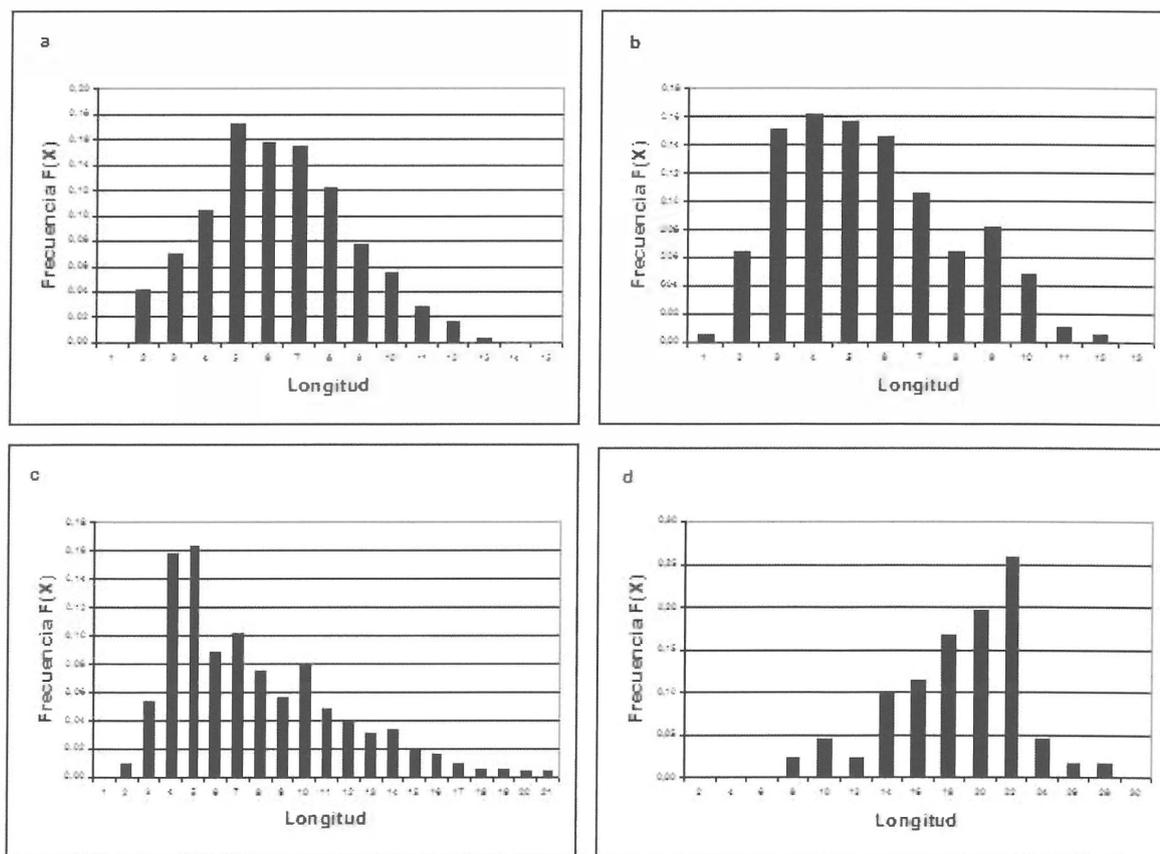


Figura 1: Distribuciones de tamaños de cristales euhedrales y framboides de minerales de hierro (a pirita, b,c, y d goethita). a = cristales euhedrales en el interior de conchas de foraminíferos de la muestra 18220018-AN01, b = cristales euhedrales y c framboides en el interior de conchas de foraminíferos, d = framboides en huecos, de la muestra 10SN0004-AN00

de las chimeneas. Los datos estadísticos de las mismas se muestran en la tabla 1, mientras que los mecanismos de crecimiento simulados con el programa GALOPER y los resultados del test- χ^2 se muestran en la tabla 2. Se han medido las dimensiones de más de 1.500 cristales y framboides, y sus frecuencias se han trazado en sendos diagramas en función la longitud de los mismos (figura 1), generando las DTCs correspondientes. En la figura 2 se muestran imágenes ejemplo de las poblaciones de cristales y framboides estudiadas.

En los test- χ^2 efectuados se han obtenidos niveles de significación superiores al 1%, lo que indica que las distribuciones observadas y calculadas solo difieren en fluctuaciones estadísticas (tabla 2).

Todos los mecanismos de crecimiento simulados han comenzado con una primera fase correspondiente a un sistema abierto donde el crecimiento estaba controlado por superficie que genera un DTC inicial lognormal y es compatible con el crecimiento de piritas frambooidal en ambientes sedimentarios. En la primera muestra el DTC inicial es modificado por un episodio de sistema cerrado (cese de aportes) con maduración de Ostwald. En la muestra segunda, la forma lognormal inicial se preserva debido a un crecimiento controlado aportes posterior. En la tercera muestra un proceso final de maduración de Ostwald modifica la forma del DTC cuando cesan los aportes, y puede interpretarse como un proceso continuo de nucleación de microcristales y crecimiento de framboides que se detiene cuando cesa la actividad

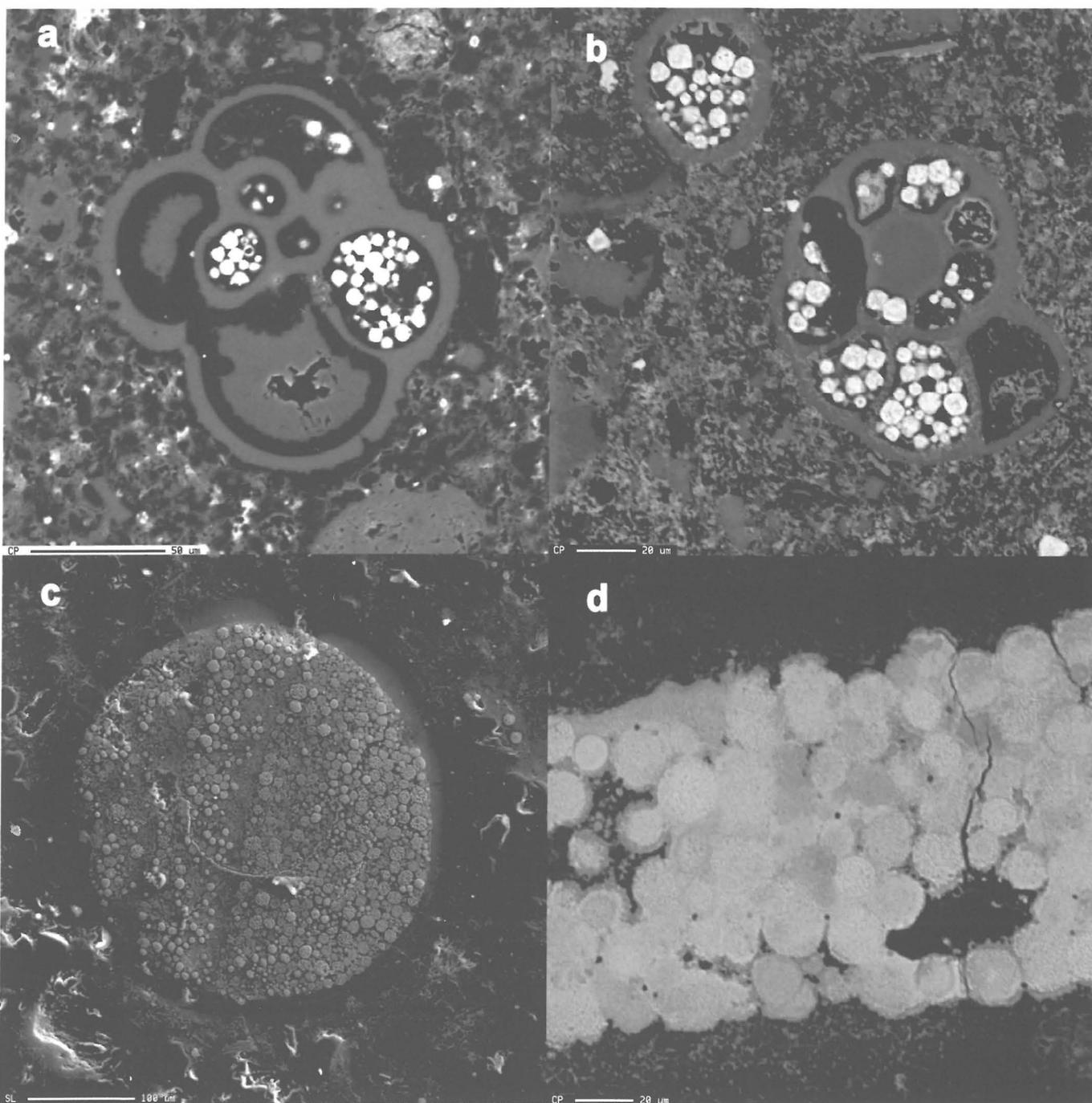


Figura 2: Imágenes de microscopio electrónico de barrido correspondientes a ejemplos de cada una de las poblaciones de cristales y framboides cuyas distribuciones de tamaños se muestran en la figura 1.

bacteriana o no existen más aportes de nutrientes con un episodio final de maduración. En las dos primeras muestras, que presentan morfologías euhedrales, a diferencia de la tercera, la disponibilidad de espacio permite a los framboides una evolución textural hacia estas morfologías euhedrales. Finalmente en la cuarta muestra, la forma característica del DTC se alcanza después de una maduración de Ostwald con disolución del 81% de los cristales. La no disponibilidad de espacio dificulta el posterior proceso de evolución textural, favoreciendo el crecimiento de los framboides con morfologías subesféricas hasta alcanzar tamaños medios muy superiores al resto de las poblaciones de framboides estudiadas.

CONCLUSIONES

El crecimiento de minerales de hierro en las chimeneas carbonatadas del Golfo del Cádiz tiene una componente inicial que depende del área superficial de los cristales y puede estar inducido por la actividad de bacterias reductoras de sulfatos. La disponibilidad de espacio parece influir en el posterior crecimiento y evolución textural de framboides, completándose la formación de cristales

euhedrales en los huecos donde la disponibilidad de espacio es mayor en relación con el número y tamaño de los framboides. El aporte de nutrientes puede favorecer la actividad bacteriana y el crecimiento continuo de framboides hasta llenar el hueco disponible, inhibiéndose la transformación posterior hasta morfologías euhedrales. La extensión del estudio de distribuciones de tamaños de cristales y framboides de minerales de hierro al resto de muestras de chimeneas del Golfo de Cádiz puede darnos una mayor información acerca de los procesos de crecimiento y evolución textural de los mismos.

REFERENCIAS

- Díaz-del-Río, V., Somoza, L., Martínez-Frías, J., Mata, M.P., Delgado, A., Hernández-Molina, F.J., Lunar, R., Martín Rubí, J.A., Maestro, A., Fernández-Puga, M.C., León, R., Llave, E., Medialdea, T. y Vázquez, J.T. (2003). *Marine Geology* 195, 177 – 200.
- Eberl, D.D., Drits, V.A., Srodon, J. (1998). *Amer. J. Sci.*, 298, 499 – 533.
- Merinero, R., Lunar, R., Martínez-Frías, J., Somoza, L., Díaz-del-Río, V. (2005). *Macla*, 3, 135 – 137.