

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y XPS DE MUESTRAS DE PARAMOUDRAS EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL.

Analysis by Raman and XPS spectroscopy of Paramoudras samples in sandstone of the Jaizkibel Formation.



Carlos GALAN; Carolina VERA MARTIN & Michel MOLIA
Sociedad de Ciencias Aranzadi. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain
E-mail: cegalham@yahoo.es
(Septiembre 2009)

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y XPS DE MUESTRAS DE PARAMOUDRAS EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL.

Analysis by Raman and XPS spectroscopy of Paramoudras samples in sandstone of the Jaizkibel Formation.

Carlos GALAN; Carolina VERA MARTIN & Michel MOLIA

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

E-mail: cegalham@yahoo.es

(Septiembre 2009)

RESUMEN

Los Paramoudras de Jaizkibel son de gran interés ya que se desarrollan en una litología inusual para su formación (flysch de arenisca de edad Eoceno). Tanto la concreción del Paramoudra, como el tubo que constituye el ichnofósil y su cordón central, están compuestos de granos de cuarzo, y lo que los hace diferenciables (a simple vista y al microscopio) es la coloración del cemento que los aglutina, el cual se encuentra en pequeñas cantidades. El análisis mineralógico normal y por difracción de rayos X (DRX) no permite discriminar la composición de estos cementos, debido a su poca cantidad, pequeño tamaño de grano y potente señal difractada por los granos mayores de cuarzo, por todo lo cual se hace necesario recurrir a técnicas analíticas más finas. En este trabajo se utiliza la espectroscopía Raman y la espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición química y mineralógica de los Paramoudras. En los cementos fueron hallados óxido de silicio en forma de cuarzo, carbonato de hierro en forma de siderita, y carbonato de calcio en forma de calcita y aragonito. La composición de los tubos es más compleja y plantea diversos interrogantes. Se discuten diversos aspectos sobre su origen, características e ichnología.

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

ABSTRACT

The interest on Paramoudras from Jaizkibel lies in the unusual lithology in their formation (sandstone flysch of Eocene age). The Paramoudra concretions, as well as the tube that constitutes the ichnofossils and its central cordon, are composed of quartz grains, and what makes them different (at first sight and on the microscope) is the colouring of the cement that joins them, which is present in little quantities. The usual mineralogical analysis and by X-ray diffraction doesn't allow to discriminate the composition of these cements, due to its little quantity, little grain size and powerful signal diffracted by the biggest quartz grains. Thus, it's necessary to appeal to more refined analytical techniques. In this survey we have used Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in order to determine the chemical and mineralogical composition of Paramoudras. In the cements we found silica oxide in the shape of quartz, iron carbonate in the shape of siderite and calcium carbonate in the shape of calcite and aragonite. The tubes composition is more complex and poses some questions. Several aspects on their origin, characteristics and ichnology are discussed.

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

INTRODUCCION

Los Paramoudras son concreciones silíceas de gran tamaño (hasta varios metros) organizadas en torno a tubos de organismos marinos. Habitualmente se presentan en creta o margas calcáreas, de edades Cretácico a base del Paleoceno (Cenomaniense a Maestrichtiense-Danés). En Jaizkibel se han formado en torno a tubos de poliquetos marinos, en turbiditas emplazadas durante el Eoceno en zonas oceánicas abisales. Los Paramoudras no ocurren en toda la Formación Jaizkibel sino en sectores muy localizados donde se desarrolla un Pseudokarst con numerosas cavidades, abrigos y geoformas (GALAN et al., 2007). Estos sectores están constituidos por estratos individuales de arenisca de varios metros de espesor, que reposan prácticamente unos sobre otros, formando en el relieve escarpes abruptos. Esta litología, constituida por areniscas de grano grueso, de cemento carbonático, resulta inusual para la formación de Paramoudras (GALAN & MOLIA, 2008).

Debido a que las concreciones silíceas que constituyen los Paramoudras son generadas por procesos físico-químicos a lo largo de gradientes redox, durante una fase de diagénesis temprana en el sedimento, su composición dependerá -entre otras variables- de los elementos disponibles y, en consecuencia, de la litología de los sedimentos involucrados. Tanto desde una perspectiva diagenética (TOYTON & PARSONS, 1990; JUIGNET & BRETON, 1997) como geoquímica (CLAYTON, 1986;

ZILJSTRA, 1995) el papel preponderante en el proceso de concrecionamiento es desempeñado por la disolución de calcita y precipitación de sílice en una zona de frontera entre la zona oxidada superficial del sedimento y la zona profunda anóxica, rica en sulfuros; sin descartar la ocurrencia de emisiones hidrotermales y de sulfuro de hidrógeno. En todo caso, la inusual litología de las turbiditas y las condiciones abisales de la cuenca Eocena del País Vasco (la cual fue una activa zona de rifting durante la apertura del Golfo de Bizkaia), sugieren que la composición de los Paramoudras de Jaizkibel puede diferir de la habitualmente reportada y podría contener minerales distintos o singulares, no reportados previamente para Paramoudras.

Comparativamente, los Paramoudras de Jaizkibel adoptan también formas caprichosas y por demás singulares: esféricas, cilíndricas, serpentiformes, en forma de senos, falos, ánforas, esponjas, o conjugadas en esculturas de extraño diseño que recuerdan a gusanitos articulados, tortugas, focas, etc. Sus características y diseños resultan notables a nivel mundial (Figura 1). En sus terminaciones, en posición axial, y a lo largo de su eje central poseen estructuras tubulares conspicuas, correspondientes a la traza de los tubos que propiciaron el concrecionamiento silíceo envolvente en torno a los mismos (GALAN et al., 2008; GALAN, 2009). Las concreciones están extraordinariamente bien preservadas, fuertemente cementadas y son muy resistentes a la erosión pluvial y marina, muy potente en el litoral Cantábrico. Su cementación las hace mucho más resistentes a la erosión que el sustrato de arenisca adyacente.



Figura 1. Paramoudra de Jaizkibel en forma de gusanito articulado.

Los Paramoudras estudiados a partir de cortes naturales y experimentales muestran al microscopio ordinario una estructura granular (GALAN et al., 2008). En ella existe una trama mayoritaria de granos de cuarzo, la cual está cementada por otra trama, minoritaria y de grano mucho más fino, en la que resulta difícil discernir los componentes. Tanto la concreción del Paramoudra, como el cordón central y la traza axial del tubo que constituye el ichnofósil, están compuestos de granos de cuarzo, y lo que los hace diferenciables (a simple vista y al microscopio) es la coloración del cemento que los aglutina, el cual se encuentra en pequeñas cantidades. El análisis mineralógico normal y por difracción de rayos X no permite discriminar la composición de estos cementos, debido a su pequeña cantidad, pequeño tamaño de grano y potente señal difractada por los granos mayores de cuarzo, por todo lo cual se hace necesario recurrir a técnicas analíticas más finas.

La espectroscopía Raman es una herramienta analítica utilizada principalmente en física de la materia condensada y en química, pero también tiene aplicaciones para el estudio de muestras inorgánicas tales como rocas. La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material, compuesto orgánico o inorgánico. En geología se utiliza para la identificación de fases cristalinas, minerales e inclusiones. Frecuentemente esta información no es fácil de obtener por otras técnicas analíticas clásicas tal como la difracción de rayos X, ya que para poder detectar una fase minoritaria se requiere que ésta se encuentre en la muestra con una concentración relativa mayor del 5% (ALBA & SATO, 2008). Por el contrario, por espectroscopía Raman es posible analizar de manera selectiva las fases cristalinas presentes en inclusiones del tamaño de algunas micras. La combinación de esta capacidad con la facilidad de distinguir entre diferentes polimorfos minerales hace de la microscopía Raman una técnica analítica de gran impacto en el estudio de materiales geológicos (TURRELL & CORSET, 1996). La técnica tiene una resolución espacial muy alta (próxima a un micrón) y resulta especialmente útil porque actúa de forma no destructiva, lo que permite preservar las muestras. Actualmente existe una biblioteca, con creciente información, de espectros Raman de minerales representativos de algunos de los grupos minerales mayores.

En la microscopía Raman la muestra es iluminada con luz monocromática (un láser) y la luz dispersada por el material es analizada con un microscopio óptico convencional acoplado a un espectrómetro Raman que dispone de un filtro. Gran parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que el láser, pero una muy pequeña cantidad experimenta una deriva de frecuencia, la cual es característica de los enlaces químicos o moléculas presentes en el material. Esta dispersión inelástica de la luz es denominada Efecto Raman y consiste en la dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente; los fotones dispersados tienen la misma energía (frecuencia) y, por lo tanto, la misma longitud de onda que los fotones incidentes; sin embargo, una pequeña fracción de la luz (aproximadamente 1 en 10^7 fotones) es dispersado ópticamente a frecuencias diferentes, generalmente inferiores a las de los fotones incidentes. El análisis de las frecuencias dispersadas da información sobre la composición química del material, su estado, agregación y otros factores adicionales. La dispersión de frecuencias Raman es analizada en diferentes puntos de la

muestra y la microscopía Raman puede resolver partes muy pequeñas con diferente composición química en una muestra. Los espectros Raman pueden ser obtenidos a partir de un volumen muy bajo (<1 µm de diámetro). En visualización directa, todo el campo de visión se examina por dispersión sobre una pequeña gama de números de onda, lo que permite registrar la distribución de las distintas especies presentes en la muestra. La técnica dispone de una resolución espacial muy alta. Dado que las lentes objetivo de los microscopios enfocan el rayo láser a varios micrómetros de diámetro, el resultado del flujo de fotones resulta muy alto, dotando a esta técnica de gran precisión. La información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas está en el rango de 500-2000 cm⁻¹. La altura de los picos de los espectros Raman se da en unidades arbitrarias (a.u.) y la dispersión (Raman shift) en cm⁻¹. Los picos en posiciones específicas permiten identificar la composición química de las muestras, con lo que se logra una buena aproximación para la identificación mineralógica. La altura de los picos en cada espectro es proporcional a la cantidad de las sustancias presentes en una misma muestra, pero no permite comparar espectros distintos.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa también en técnicas espectroscópicas sobre la energía dispersada por las nubes de electrones de los átomos y moléculas de la muestra, sometida a rayos X. Es una técnica de análisis de superficie capaz de suplir la composición química de las primeras capas atómicas bajo la superficie de una muestra sólida. Se estima que la profundidad analizada queda comprendida entre 2 y 10 nm. Tras la irradiación de la muestra con rayos X, los átomos excitados de su superficie emiten electrones de baja energía denominados fotoelectrones. El análisis permite determinar la energía de enlace de los fotoelectrones detectados, que son característicos para los átomos y orbitales de diferentes elementos químicos. El análisis XPS permite obtener un espectro en el cual las energías de enlace son ploteadas en abscisas y el número de electrones en ordenadas, dando una serie de picos en determinadas posiciones para cada elemento. Las posiciones de los picos en energía de enlace (eV) permite determinar los elementos químicos presentes en la muestra y la superficie y altura de cada uno de estos picos permite determinar la concentración de cada elemento químico. El espectro XPS suministra así información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes así como la determinación de su estado de oxidación, átomos enlazantes y grupos orgánicos. Debido a la baja energía de los fotoelectrones emitidos, es necesario trabajar bajo condiciones de ultra-vacío, a fin de reducir las interacciones de éstos con las moléculas de la atmósfera residual. El ultra-vacío requerido para efectuar medidas XPS debe ser más bajo que 10⁻⁸ torr. El análisis espectroscópico XPS requiere así una serie de equipos: el entramado del equipo de ultra-vacío con su sistema de bombeo relacionado, una fuente de rayos X (tubos de rayos X con el ánodo habitualmente cubierto con una capa de aluminio o magnesio) de una potencia compatible con la resolución requerida para el análisis, el sistema analizador/detector de electrones, y herramientas computarizadas para el procesamiento de datos.

La espectroscopía XPS es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. Su notoriedad y precisión deriva del alto contenido de información que suministra y de la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. El análisis superficial de la muestra, en el área observada, permite determinar la composición química cualitativa y cuantitativa de cada elemento químico presente y su valencia o estado de oxidación. Los porcentajes en que cada elemento químico está presente en la muestra suministran información muy precisa para determinar su mineralogía. Cuando la espectroscopía Raman ofrece dudas sobre la especie mineral, la espectroscopía XPS permite complementar el análisis con su composición cuantitativa por elementos químicos.

La combinación o complementación de ambos métodos nos ha permitido, tras su interpretación, conocer con gran precisión lo esencial de la composición de las diferentes partes constituyentes de los Paramoudras de Jaizkibel y trazas de sus ichnofósiles.

MATERIAL Y METODOS

En este trabajo analizamos tres muestras distintas de Paramoudras de Jaizkibel, con el objeto de determinar la composición de los cementos y minerales minoritarios que diferencian los cordones centrales, las concreciones silíceas envolventes, y trazas de los tubos (= ichnofósiles) en la arenisca adyacente.

Las muestras fueron tomadas en salidas de campo efectuadas a Jaizkibel durante 2008. Una corresponde a una espícula prominente (que prosigue en cordón central), otra al cuerpo principal de la concreción envolvente (la cual presenta una inclusión nacarada menor, que suponemos corresponde a la concha mineralizada de un molusco), y la tercera a la sección de las paredes de un tubo de color verde-oscuro en la arenisca adyacente (que suponemos corresponde a tubos de poliquetos).

Las técnicas utilizadas son: (1) Espectroscopía Raman: Análisis químico-estructural cualitativo. (2) Espectroscopía XPS: Análisis superficial que permite determinar la composición cualitativa y cuantitativa por elementos químicos. Además determina el estado de oxidación.

Para la interpretación de espectros Raman y XPS se han utilizado las siguientes fuentes: DOWNS (2006), SOCRATES (2001), WAGNER et al. (1990), RAMAN DATABASE (2008), SPECTRAL ID (1999), WANG et al. (2002).

RESULTADOS

MUESTRA JK-01

Corresponde a una aguda espícula o extremidad del cordón central, de 2 cm de largo y 4 mm de diámetro, meteorizado de color gris, aflorante en la terminación subesférica superficial de un Paramoudra en forma de seno (Figura 2). Espectro Raman del corte fresco de la espícula JK-01 en la misma Figura 2.

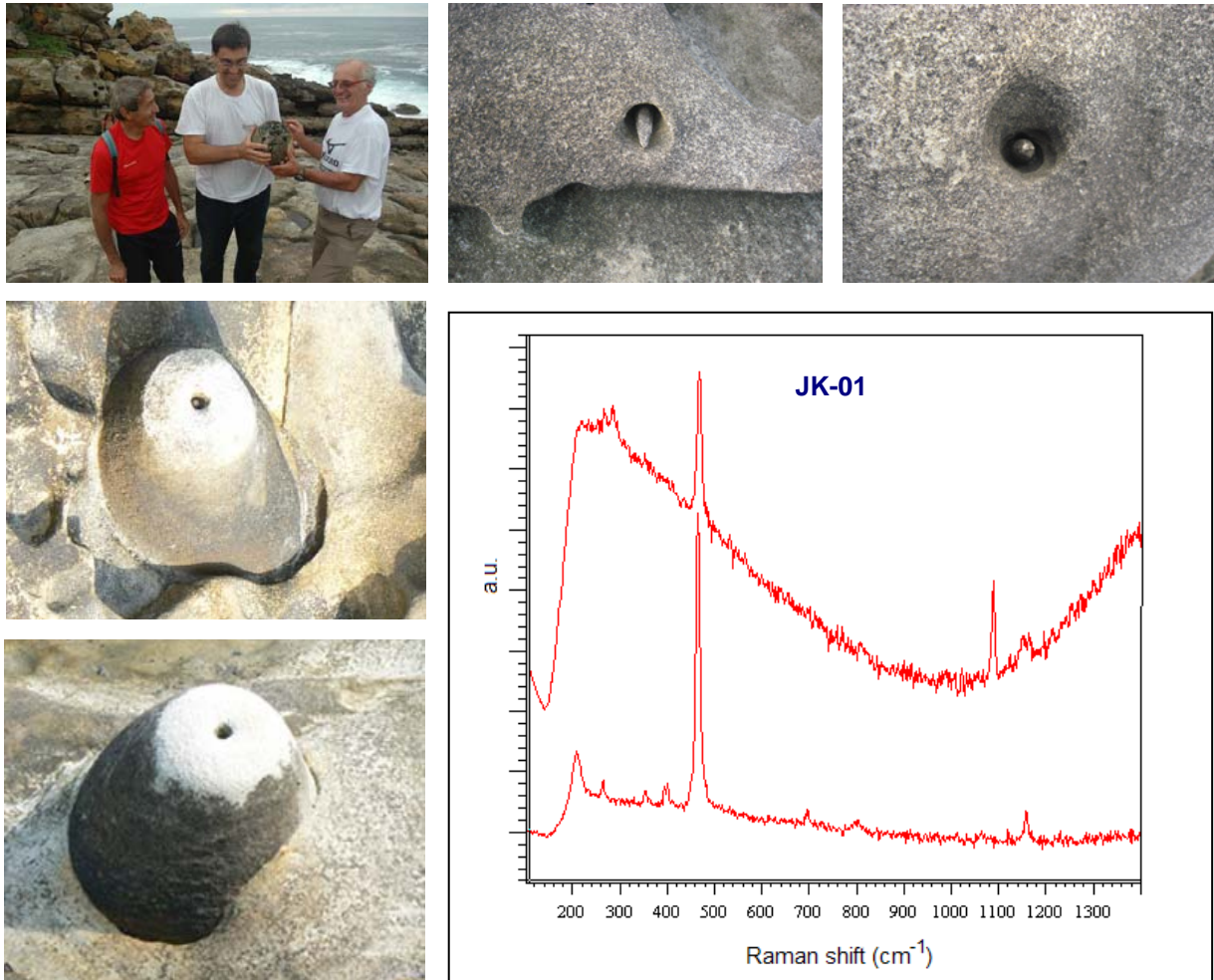


Figura 2. Varios ejemplos de Paramoudras subesféricas y en forma de senos aflorando del sustrato de arenisca en la columna izquierda. Detalle de espículas en la fila superior (derecha y centro). Espectro Raman de la espícula JK-01 (de morfología similar a la de la foto central superior) en el ángulo inferior derecho.

La muestra se ha analizado mediante espectroscopía Raman. Se han obtenido diferentes espectros, debido a la heterogeneidad que posee la muestra. En la Figura 2 se muestran los dos espectros Raman más significativos. El análisis del cemento muestra una importante cantidad de óxido de silicio en forma de cuarzo (SiO_2) (picos característicos en 354, 394, y 463 cm^{-1}). Posee también carbonato de hierro en forma de siderita ($279, 1082 \text{ cm}^{-1}$) y cantidades menores de carbonato cálcico en forma de aragonito ($201, 1160 \text{ cm}^{-1}$). Se observa fluorescencia en distintos puntos de la muestra.

Conclusión preliminar: la espícula está compuesta de granos de cuarzo fuertemente cementados por sílice secundaria (sílice autigénico) y carbonato de hierro en forma de siderita, con una pequeña proporción en algunos puntos de carbonato cálcico bajo la forma de aragonito.

Se interpreta que la fluorescencia es debida al contenido y distribución de fragmentos biogénicos (residuos orgánicos) en la fracción arenosa (ACHAB & GUTIERREZ-MAS, 2005; WANG et al., 2002); entre ellos la glauconita debe ser el componente autigénico más representativo en las fracciones bioclásticas más finas (ODIN & LAMBOY, 1988).

MUESTRA JK-05

Corresponde al corte de un Paramoudra conteniendo una inclusión nacarada de posible concha de molusco (Figura 3: foto de la fila superior, derecha, flecha azul). Espectros Raman, de la concreción del Paramoudra y de la inclusión blanco-nacarada.

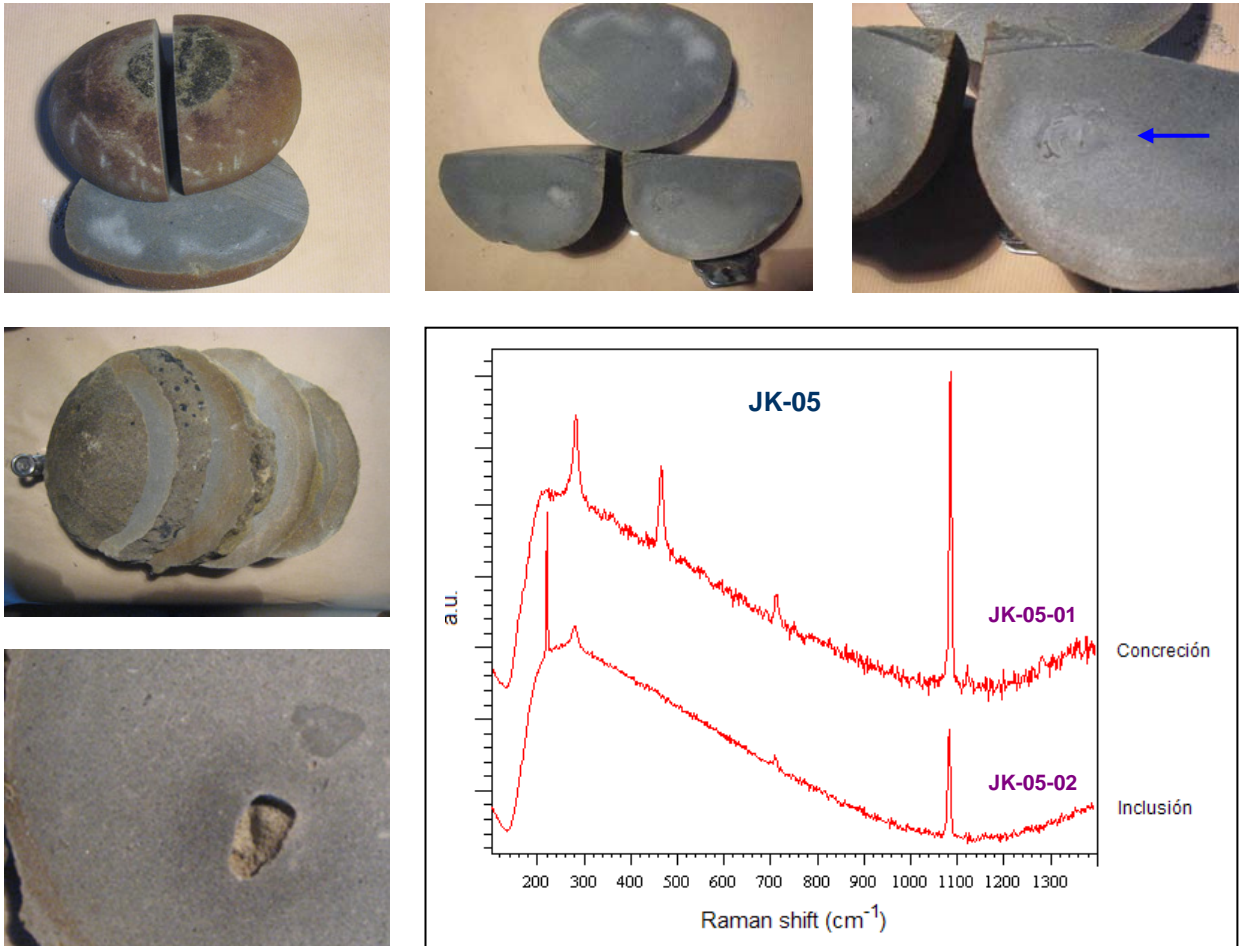


Figura 3. Las imágenes de la fila superior corresponden a un Paramoudra esférico (Paramoudra 7 en: GALAN et al, 2008). En la imagen derecha (muestra JK-05 analizada por Raman) se ve en sección parte del cordón axial y una inclusión compleja, blanca y nacarada (flecha azul). Los espectros Raman del lado inferior derecho corresponden al cemento del Paramoudra 7 (JK-05-01 Concreción) y a la inclusión blanca nacarada (JK-05-02 Inclusión). Las otras dos imágenes de la columna izquierda corresponden a otro Paramoudra (Paramoudra 8 en: GALAN et al, 2008), cuyo corte, con 4 secciones transversales, permitió hallar otra inclusión (bulle) la cual contenía un fragmento aparente de la concha cónica de un molusco.

El análisis mediante Raman muestra que la inclusión nacarada está compuesta por carbonato cálcico en forma de aragonito (201 cm^{-1} como vibración característica). Mientras que el cemento de la concreción silíceo del Paramoudra posee mayoritariamente óxido de silicio en forma de cuarzo (463 cm^{-1}) y carbonato cálcico en forma de calcita ($290, 1080\text{ cm}^{-1}$), así que se trata de un cemento en parte silíceo (sílice autigénico) y en parte carbonático (calcita).

Conclusión preliminar: las concreciones de los Paramoudras de Jaizkibel están compuestas de granos de cuarzo cementados por sílice secundaria y carbonato de calcio, en diferentes proporciones. Eventualmente pueden incluir, además de los tubos de Paramoudras, restos fosilizados de las conchas de caracoles marinos.

Observaciones complementarias: En esta muestra, al igual que en las de otros Paramoudras de Jaizkibel que han sido objeto de cortes experimentales, se observa a simple vista y al microscopio que la composición aparente del interior del cordón y de la concreción silíceo son prácticamente iguales; lo que permite discriminarlos, en corte, son las paredes del tubo, que poseen una coloración distinta, pero su estructura y granulometría son semejantes.

MUESTRA JK-08

Corresponde a la continuación de un tubo en la arenisca adyacente, fuera de la concreción de un Paramoudra. El color de los tubos en los Paramoudras es generalmente verde a marrón (en húmedo). Esta es la región que se erosiona en superficie generando una cavidad, con espícula o cordón central, en posición axial. En la Figura 4 se muestra algunos ejemplos de secciones de tubos y cordones y el espectro Raman de las paredes verdosas del tubo JK-08. En la Figura 5 se muestra el espectro XPS de la misma muestra (JK-08) y datos cuantitativos de los distintos elementos químicos detectados en el análisis. Los porcentajes en que se encuentra cada elemento son dados en la tabla incluida en la Figura 5.

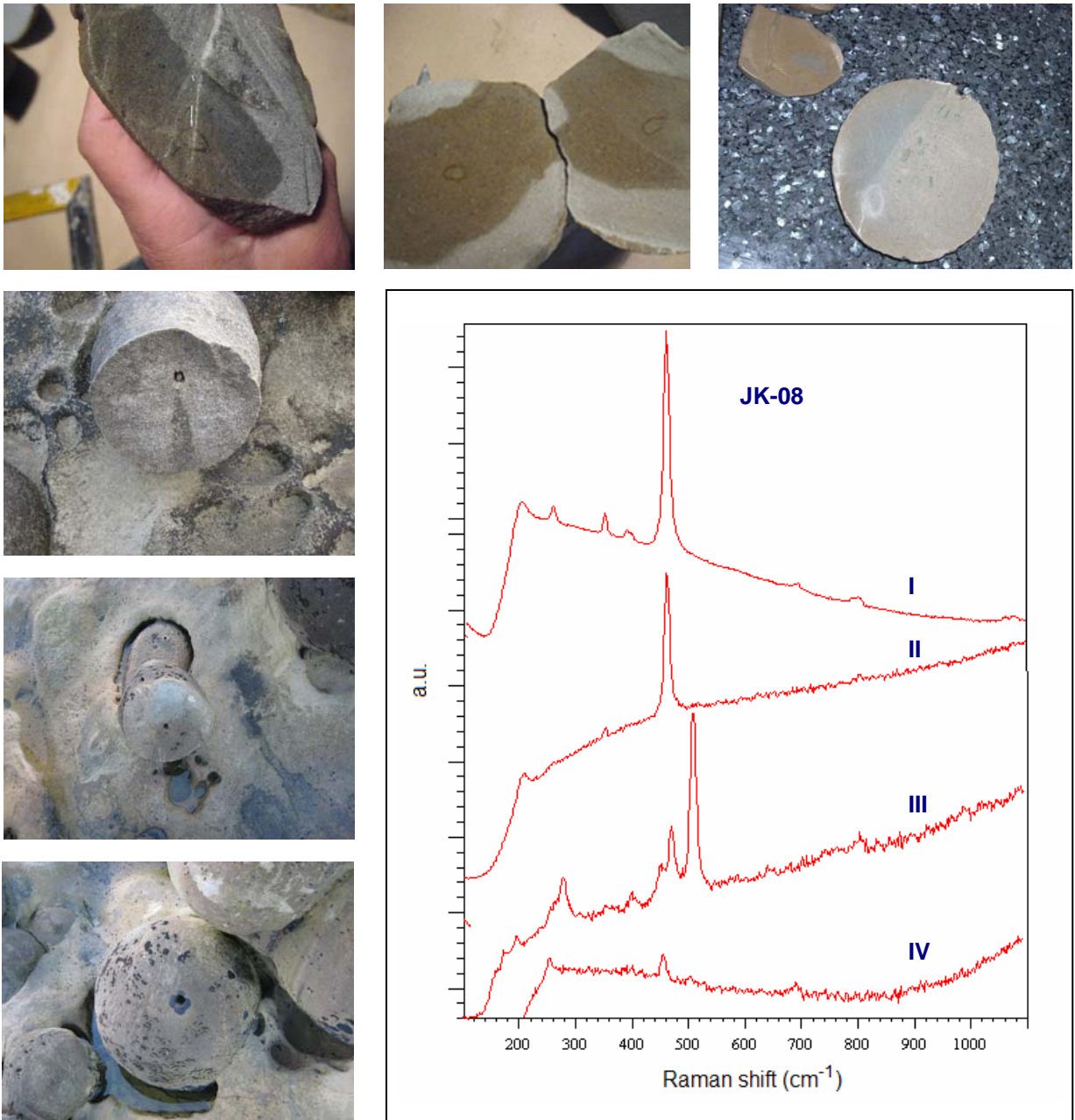


Figura 4. En la fila superior se muestran ejemplos de secciones de tubos marrones a verdes en varios Paramoudras (1, 4b, 2). En la columna izquierda, de arriba abajo, secciones de la cavidad superficial en torno al cordón en otros ejemplos de cortes naturales, tal como afloraban en superficie. En la parte inferior derecha espectros Raman de la muestra JK-08, la cual corresponde a la traza de un tubo verde oscuro en la arenisca carbonática adyacente, fuera del Paramoudra.

El análisis mediante espectroscopía Raman muestra una composición muy variada de la muestra JK-08, tal como se aprecia en la Figura 4. La roca caja se identifica como arenisca por su alta composición en cuarzo (espectro no incluido). En los espectros Raman I y II se observan los picos característicos del óxido de silicio en forma de cuarzo (354, 394, 463 cm⁻¹), menos conspicuos en III y IV. En ningún caso se observan picos en torno a 1080 cm⁻¹ por lo que se deduce la ausencia de compuestos carbonatados. El espectro Raman III parece corresponder a silicatos de aluminio en forma de feldespato tipo fonolita, mineral de color gris verdoso.

Se realizó un análisis de la muestra JK-08 mediante espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5. La muestra fue seleccionada por su intenso color verde y corresponde a la continuación de un tubo en la arenisca adyacente, pero no al interior de un Paramoudra.

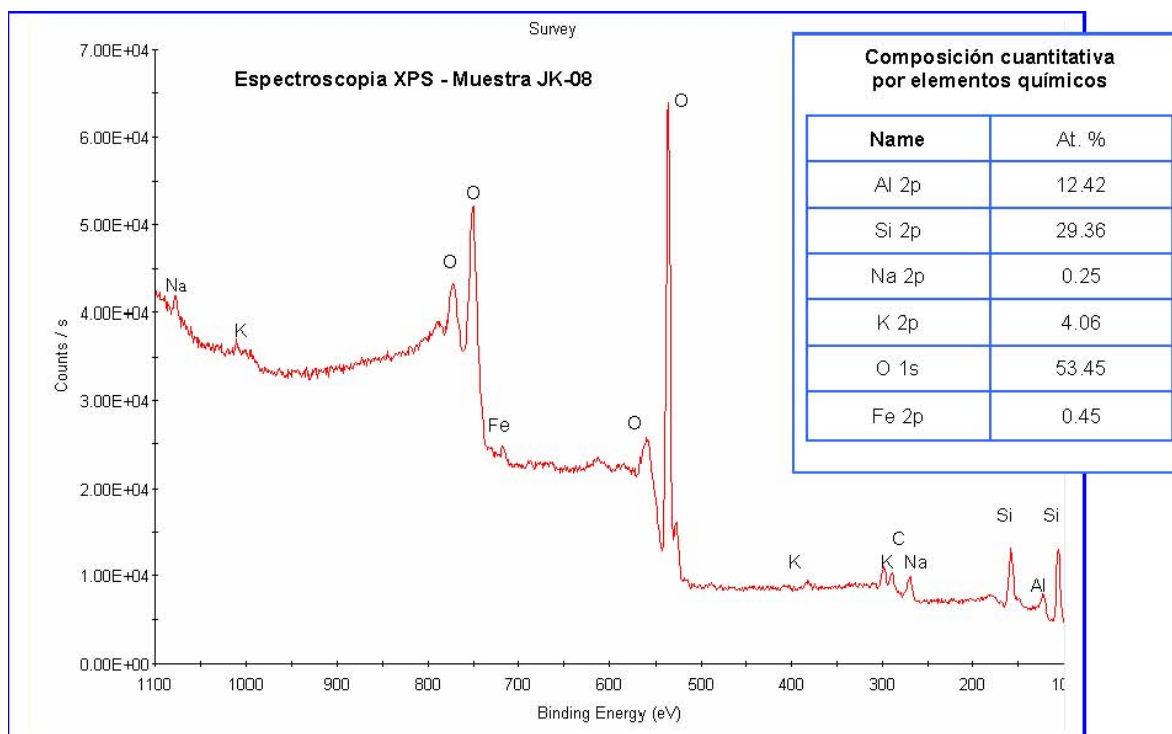


Figura 5. Espectroscopia XPS de la muestra JK-08 (tubo con trazas verdes en arenisca). En el recuadro de la derecha se indican los porcentajes en que se encuentra cada elemento químico identificado.

El análisis XPS permite reconocer los siguientes elementos: Si, Al, O, Na, K, Fe, C. Los porcentajes en que se encuentra cada elemento son dados en la tabla incluida en la Figura 5.

La interpretación mineralógica de los datos químicos es más compleja (ver Discusión) y al respecto hay dos hipótesis.

(1) El análisis XPS indica la presencia de aluminio, silicio, sodio y potasio que, según los resultados del espectro Raman III, podrían estar en forma de feldespato. Además el aluminio se encuentra en estado de oxidación +3 tal y como se encuentra en la formulación del feldespato $(K, Na)(Si, Al)_4O_8$. Se detecta una pequeña cantidad de hierro con estado de oxidación +3; podría estar formando óxido de hierro Fe_2O_3 , de color azul verdoso.

(2) El espectro Raman no suministra información concluyente y los datos cuantitativos XPS sugieren más bien que la composición de las trazas verdes del tubo JK-08 corresponden a glauconita, un filosilicato di-octaédrico habitualmente ubicado entre las micas. La glauconita es un hidroxil-silicato con numerosos iones metálicos; posee muchas variedades y fases de alteración. Su fórmula química general es: $(K, Na)(Fe^{3+}, Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$. Es un mineral microcristalino de hábito laminar que cristaliza en el sistema monoclinico (PETZALL, 1967; COCKS & PARKER, 1981). Existen variedades ricas en aluminio (aluminio-glauconita) y en sodio (sodio-glauconita), con coloraciones verdes que van desde el azul-verdoso hasta el verde-amarillento. Cuantitativamente, la muestra JK-08 es rica en aluminio y potasio, siendo muy pequeñas las cantidades de hierro y sodio. Habitualmente la glauconita se forma en ambientes sedimentarios marinos por varios procesos diferentes, tal como la directa precipitación o alteración diagenética de silicatos detríticos, pero principalmente se forma por alteración de materia orgánica; por esta misma razón suele contener pequeñas cantidades de C grafitico residual. Habitualmente requiere para su formación un ambiente ligeramente reductor (KEMPE, 1981). La glauconita es el mineral responsable de la coloración verde predominante en los tubos de Paramoudras (BROMLEY et al., 1975; BRETON, 2006).

Conclusión preliminar: La coloración verde observada en las trazas puede por tanto deberse a la presencia de feldespato tipo fonolita, a glauconita, o a ambos. En el primer caso el feldespato puede corresponder a fragmentos detríticos (también presentes junto a micas en la arenisca de Jaizkibel, en cantidades minoritarias). Mientras que la glauconita suele tener un origen autigénico, más acorde con las características geoquímicas de las concreciones, formadas en ambiente marino bajo condiciones levemente reductoras. En todo caso, los tubos presentan un alto contenido en cuarzo y la coloración que los hace distintivos puede difundirse a partir de minerales que se encuentran en pequeñas cantidades. En adición cabe destacar que la muestra JK-08 corresponde a la traza de un tubo no en el interior de un Paramoudra, sino en su continuación en el sustrato de arenisca. Para llegar a un resultado concluyente será necesario analizar una sección continua en el interior de un Paramoudra; aspecto en el cual actualmente trabajamos, sobre otras muestras. Detalles adicionales son discutidos en el siguiente apartado.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En este trabajo analizamos tres muestras distintas, seleccionadas con el objeto de identificar los componentes principales (concreciones silíceas, cordones centrales y tubos) de los Paramoudras. Dos de ellas corresponden a Paramoudras (JK-01, JK-05), pero la tercera -al no disponer de muestras de tubos con un marcado color verde- fue tomada de la continuación de la traza de un tubo en el sustrato de arenisca adyacente (JK-08).

El examen microscópico y los análisis por espectrometría Raman y XPS, sugieren para el cordón central una estructura y composición general muy similar a la de la concreción envolvente: granos de cuarzo fuertemente unidos por cementos silíceos. La espícula y cordón central de JK-01 muestra adicionalmente la presencia de siderita (carbonato de hierro) en el cemento y cantidades menores de carbonato cálcico en forma de aragonito. Ello es consistente con la elevada dureza y resistencia a la erosión de este tipo de espículas prominentes.

La muestra JK-05 corresponde a la concreción típica que conforma los Paramoudras de Jaizkibel: granos de cuarzo unidos por un cemento silíceo (sílice autigénico), pero existiendo también en la cementación algo de carbonato de calcio en forma de calcita, en proporciones variables, según la parte de la muestra que se estudie. Adicionalmente esta muestra posee inclusiones compuestas de carbonato cálcico en forma de aragonito, las cuales corresponden a restos de caparzones de moluscos, los cuales quedan incluidos (y preservados) en el interior de la concreción silícea del Paramoudra. Es probable que el aragonito detectado en JK-01 proceda de restos de este tipo. De igual modo otros restos orgánicos pueden difundirse en los cementos y ser responsables tanto de la fluorescencia apreciada en distintos puntos de la muestra JK-01 como de la pequeña cantidad de carbono detectadas en la muestra JK-08.

El porcentaje de sílice (mayoritario) y carbonatos en el cemento muestra leves variaciones en los Paramoudras. Para conocer esta variación con más detalle sería conveniente realizar análisis sobre una sección continua de una misma muestra.

Las paredes de los tubos en Paramoudras son de colores verdes y marrones, y presentan también un alto contenido en cuarzo. El color verde creemos que se debe a la presencia de glauconita (de una variedad rica en aluminio y potasio). Los resultados analíticos de la muestra JK-08 no resultan concluyentes, ya que se trata de la traza de un tubo verde sobre la arenisca adyacente y no sobre el Paramoudra, por lo cual la composición mineralógica puede cambiar y no ser representativa de los tubos típicos.

Los resultados del análisis de la muestra JK-08 han sido expuestos, el problema reside en su interpretación. En una hipótesis el color verde es atribuido a feldespatos de tipo fonolita, y esto lo sugiere el espectro Raman III, pero no los otros (I, II y IV); la biblioteca del equipo Raman utilizado descarta la presencia de glauconita, al no ser observados picos en 950, 700, 590 cm^{-1} . Sin embargo, aunque la espectroscopía Raman es un buen método para la identificación y caracterización en superficie de minerales, existen pocos reportes de espectros Raman para el grupo de los filosilicatos en general y las distintas fases en que se presenta la glauconita en particular. Ello se debe a dos razones principales: los filosilicatos son más complejos y estructuralmente variables que otros grupos de silicatos; los amplios y flexibles sitios en la estructura de los filosilicatos permiten una frecuente e irregular sustitución de cationes, complicando su química mineral. Además son frecuentemente de grano extremadamente fino y pueden presentarse pulverizados en baja densidad, lo cual reduce significativamente la señal Raman. Muchos de ellos tienen una alta fluorescencia de fondo que también la reduce. De hecho, actualmente está creándose una base de datos de espectros Raman para filosilicatos, y aunque se espera lograr una base Raman estándar para los grupos mayores, no parece factible cubrir el entero rango de composiciones, especialmente aquellas debidas a alteración (DRITS et al., 1997; WANG et al., 2002; SLONIMSKAYA et al., 1986).

Desde un punto de vista espectroscópico los filosilicatos se separan en: tri-octahédricos, en los cuales los cationes bivalentes (principalmente Mg^{2+} , Fe^{2+}) ocupan todos los sitios octahédricos; di-octahédricos, en los cuales sólo 2/3 de los sitios octahédricos son ocupados por cationes trivalentes (principalmente Al^{3+}). Las diferencias en masa y electronegatividades entre estos cationes afectan la posición de los picos y la intensidad relativa de los picos y modos vibracionales en los espectros Raman. Los tipos mayores de estructura en base a unidades por capas de filosilicatos son T-O, T-O-T, T-O-T - A, y T-O-T -O-T-O-T (donde T = capa tetrahédrica; O = capa octahédrica; A = intercapa con grandes cationes o agua); estas estructuras afectan los patrones de los espectros Raman. El aluminio ocupa sitios tetrahédricos en muchos filosilicatos. El Li, K, Na, Ca, Mn, Ni, Ti, Ba, OH, y H_2O frecuentemente sustituye sitios octahédricos y espacios intercapas.

En muestras abisales oceánicas el principal filosilicato hallado posee el patrón espectral de un filosilicato di-octahédrico T-O-T - A portador de Fe, el cual casa con el espectro Raman de referencia para la glauconita, de fórmula general $\text{K}_{1-x}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Estructuralmente, la glauconita pertenece al subgrupo de la moscovita, con Fe^{3+} reemplazando gran parte del Al^{3+} en los sitios octahédricos de la moscovita, y algo de K^+ sustituido por Na^+ . La sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} causa una deriva del pico mayor Si-Ob-Si (de 705 cm^{-1} en la moscovita a 700 cm^{-1} en la glauconita) y la aparición de un pico doble a 605 y 553 cm^{-1} . Un pico a 443 cm^{-1} sugiere que parte del Al^{3+} permanece insustituido. El triplete de OH en la región vibracional extendida sugiere al menos tres posibles tipos de ocupación de cationes en torno al sitio OH (Fe-Fe-Fe, Fe-Fe-Al, y Fe-Al-Al). Comparado con el pico OH a 3625 cm^{-1} en la moscovita, el más alto pico del triplete OH se encuentra a 3608 cm^{-1} en la glauconita y sugiere la ausencia (o extremadamente baja probabilidad) de ocupaciones Al-Al-Al, lo cual es consistente con la alta relación de intensidades relativas de los picos 605 & 553 cm^{-1} versus el pico a 443 cm^{-1} (WANG et al., 2002).

La glauconita resulta un constituyente común en depósitos de sedimentos clásticos bajo condiciones marinas, pero existen muchas fases y variedades de alteración en su ocurrencia, a la vez que están faltando espectros Raman que permitan una identificación y clasificación refinada de este grupo de filosilicatos (DRITS et al., 1997; ACHAB & GUTIERREZ-MAS, 2005).

Los espectros Raman obtenidos de la muestra JK-08 no abarcan la región vibracional extendida en torno a 3608 cm^{-1} que permitiría identificar los picos de los grupos OH. Otros picos reportados para sedimentos oceánicos en la región $400\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ tampoco han sido identificados, pero ello puede deberse a la debilidad de la señal e interferencia con la fuerte señal aportada por el cuarzo. No obstante, la composición cuantitativa por elementos químicos del análisis XPS de la muestra JK-08 sugiere en nuestra opinión una correspondencia muy exacta con la formulada para la glauconita. En todo caso el análisis no resulta concluyente y dejamos abierta la posibilidad de alcanzar resultados más precisos sobre nuevas muestras, aspecto en el cual actualmente trabajamos.

Las espectaculares concreciones silíceas que conforman los Paramoudras de Jaizkibel muestran una gran diversidad en su composición y formas. En conjunto, resultan de gran dureza y altamente resistentes a la erosión marina (y a la meteorización superficial), en un grado considerablemente mayor que el sustrato de arenisca carbonática adyacente (Figura 6). Su fuerte cementación dificulta el obtener buenas muestras (además del interés por garantizar su preservación y no destrucción, ya que se trata de ejemplos singulares a nivel mundial).



Figura 6. Zonas con Paramoudras en Jaizkibel, sometidas a la fuerte acción del oleaje en el litoral del Mar Cantábrico.

Adicionalmente, algunos Paramoudras están rodeados de una ganga, de materiales arcillo-arenosos más blandos (fácilmente excavables o removibles), con coloraciones rojizas y posible alto contenido en minerales de hierro. Los tubos de los Paramoudras atraviesan estas gangas o incluso prosiguen en el sustrato de arenisca inferior o adyacente. En estos casos las trazas de los tubos presentan una coloración gris, lo que sugiere que puede variar su composición. Al respecto, consideramos de interés estudiar la composición de estas gangas y continuación de los tubos en ellas, aspecto en el que actualmente hemos iniciado trabajos para obtener muestras representativas de este tipo.

Los minerales presentes en las concreciones y en los ichnofósiles pueden variar a tenor de las condiciones de equilibrio en cada situación concreta, condicionada a su vez por las concentraciones de los elementos disponibles a lo largo del gradiente redox durante su diagénesis y de otras variables químicas y microambientales (BRETON, 2006; CLAYTON, 1986).

El análisis de la muestra JK-05 ha permitido también confirmar que las concreciones de los Paramoudras pueden contener inclusiones con restos mineralizados de otros organismos marinos, distintos a los tubos de poliquetos. En este caso se trata de restos de conchas de caracoles marinos, de colores blanco-nacarados, compuestos por aragonito. Ello sugiere que las concreciones de los Paramoudras pueden aportar hallazgos de restos fósiles de organismos marinos del Eoceno, que podrían resultar de considerable interés (ver al respecto comentario de VIERA, L. en: GALAN, 2009).

Los datos presentados permiten concluir que los Paramoudras de Jaizkibel son concreciones silíceas y carbonáticas, simultáneamente, de fuerte cementación, organizadas en torno a las trazas de tubos de organismos marinos. La composición química y mineralógica de los Paramoudras de Jaizkibel sólo está comenzando a ser develada, pero cabe destacar que resulta singular y difiere considerablemente de las de otros Paramoudras conocidos de otras localidades de Europa (BRETON, 2006; BROMLEY et al., 1975; CLAYTON, 1986; JUIGNET & BRETON, 1997; TOYTON & PARSONS, 1990; ZILJSTRA, 1995).

AGRADECIMIENTOS

A Marian Nieto, José M. Rivas, Iñigo Herraiz, Carlos Oyarzabal, Franco Urbani, y Luis Viera, por su inestimable ayuda en los trabajos de campo, recolección de muestras, enfoque analítico, recomendaciones, o sugerencias.

De modo especial al centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, por su desinteresada ayuda para procesar las muestras por espectrometría Raman y XPS.

BIBLIOGRAFIA

- ACHAB, M. & J. M. GUTIERREZ-MAS. 2005. Nature and distribution of the sand fraction components in the Cadiz Bay bottom (SW-Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 18 (3-4): 133-143.
- ALBA ALDAVE, L. & R. SATO. 2008. Aplicaciones de la microscopía Raman a la mineralogía. *Sociedad Mexicana de Mineralogía. Boletín de Mineralogía*, 18: 3-20.
- BAUDIN, F. 1999. Sédimentologie de la matière organique. *Bull. Ass. Géol. Aubeoise*, 20: 49-83.
- BRETON, G. 2006. Paramoudras et autres concrétions autour d'un terrier. *Bull. Inf. Géol. Bass. Parris*, 43 (3): 18-43.
- BROMLEY, R.G.; SCHULZ, M. & N. B. PEAKE. 1975b. Paramoudras: giant flints, long burrows and the early diagenesis of chalks. *Mus. Min. et Geol. Univ. Copenhagen, Comm. Paleontol.*, 224: 1-31 + 5 plates.
- CLAYTON, C.J. 1986. The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous chalks. In: Sieveking, G. & M: Hart (Ed.). *The scientific study of Flint and Chert*. Cambridge Univ. Press., pp: 43-54.
- COCKS, L. R. M. & A. PARKER. 1981. The evolution of sedimentary environments. In: Cocks, L.R.M. *The Evolving Earth*. British Museum (Natural History), Cambridge Univ. Press, II (4): 47-62.
- DOWNES, R. T. 2006. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O: 03-13.
- DRITS, V. A. ; L. DAINYAK ; F. MULLER; G. BESSON & A. MANCEAU. 1997. Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopy. *Clay minerals*, 32: 153-180.
- GALAN, C.; J. RIVAS & M. NIETO. 2007. Pseudokarst en arenisca del flysch costero Eoceno, Gipuzkoa. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 44 pp. + Pag web Cota0.com, Art. Cienc., 44 pp.
- GALAN, C. & M. MOLIA. 2008. ¿Geología o Paleontología? Las concreciones esféricas con perforaciones tubulares: Nuevos ichnotaxa de Paramoudras (Pseudokarst en arenisca del flysch Eoceno, Jaizkibel, Gipuzkoa). Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 43 pp.
- GALAN, C.; M. MOLIA; M. NIETO & J. RIVAS. 2008. Nuevos datos sobre Paramoudras y concreciones relacionadas en Jaizkibel e Igeldo (Pseudokarst en arenisca del flysch Eoceno, Gipuzkoa). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 44 pp.
- GALAN, C. 2009. Biología de organismos en relación a Paramoudras en arenisca de edad Eoceno: interpretación ecológica e implicaciones taxonómicas. Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 38 pp.
- JUIGNET, P. & G. BRETON. 1997. Brèches de silex, diagenèse et déformation dans les craies de Haute-Normandie (France). *Ann. Soc. Géol. Nord*, 5, 2e sér., pp: 227-240.
- KEMPE, D. R. C. 1981. Deep ocean sediments. In: Cocks, L. R. M. *The Evolving Earth*. British Museum (Natural History), Cambridge Univ. Press, III (7): 103-120.
- ODIN, G. S. & M. LAMBOY. 1988. Glaucony from the margin off northwestern Spain. In: G. S. Odin Ed.: *Green Marine clays*. Elsevier, 249-294.
- PETZALL, W. 1967. Sedimentación marina. In: *Ecología Marina*. Margalef et al. (Editores), Fundación La Salle Cienc. Nat., Caracas, 35-66.
- RAMAN DATABASE. 2008. Dipartimento di Scienze Della Terra, Università degli Studio di Siene.
- SLONIMSKAYA, M. V.; G. BESSON; L. DAINYAK; C. TCHOUBAR & V. A. DRITS. 1986. The interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals*, 21: 377-388.
- SOCRATES, G. 2001. Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies. Tables and Charts. Published by John Wiley & Sons Ltd.
- SPECTRAL ID. 1999. Spectral ID 3.02 Thermo.
- TOYTON, R. & D. W. PARSONS. 1990. The compactation history of a composite flint and his host sediment. *Proc. Geol. Ass.*, 101 (4): 315-333.
- TURRELL, G. & J. CORSET. 1996. *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Academic Press, London.
- WAGNER, C. D.; W. M. RIGGS; L. E. DAVIS; J. F. MOULDER. 1990. *Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy*. Pekin-Elmer Corporation.
- WANG, A. ; R. B. VALENTINE ; Dept. Earth & planetary Sciences & McDonnell Center for Space Sciences, Washington University. 2002. Seeking and Identifying Phyllosilicates on Mars - A simulation study. *Lunar & Planetary Science, XXXIII*: 1370.pdf: 2 p.
- ZILJSTRA, H. 1995. *The Sedimentology of chalk*. Lectures notes in Earth Sciences, 54, Springer Verlag, Berlin, New York, 194 p.



El litoral de Jaizkibel alberga un Pseudokarst en arenisca con notables geoformas, además de Paramoudras.