

Análisis por microscopio electrónico de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía (EDX) de una muestra de Paramoudra (Formación Jaizkibel, País Vasco).
Analysis by scanning electron microscope (SEM) and microanalysis by energy dispersion (EDX) of a Paramoudra sample (Jaizkibel Formation, Basque Country).



ANÁLISIS POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDX) DE UNA MUESTRA DE PARAMOUDRA (FORMACIÓN JAIZKIBEL, PAÍS VASCO).

Analysis by scanning electron microscope (SEM) and microanalysis of energy dispersion (EDX) of a Paramoudra sample (Jaizkibel Formation, Basque Country).

Carlos GALAN & Carlos OYARZABAL

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

E-mail: cegalham@yahoo.es

(Noviembre 2009)

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis EDX, sobre una muestra de Paramoudra en arenisca de edad Eoceno (Formación Jaizkibel). La morfología de las tres partes de la muestra (concreción, tubo y cordón central) es semejante. La trama mayoritaria es de granos de cuarzo (con pequeños fragmentos detríticos de otras rocas) unidos por un cemento silíceo, con cantidades menores de carbonato de calcio, y trazas de otros elementos (aluminio, potasio, sodio, magnesio, hierro, cloro). El microanálisis EDX muestra un enriquecimiento en cloro y aluminio de la parte interna del tubo, en relación a la concreción externa.

Palabras clave: Paramoudras, pseudokarst, arenisca, concreciones, geología, microscopía electrónica de barrido, ichnología.

ABSTRACT

We present the results obtained with SEM (scanning electronic microscopy) and EDX microanalysis on a Paramoudra sample in sandstone of Eocene age (Jaizkibel Formation). The morphology of the three parts of the sample (concretion, tube and central cordon) is similar. The main texture is composed of quartz grains (with little detrital fragments of other rocks) joined with a siliceous cement, with minor amounts of calcium carbonate and traces of other elements (aluminium, potassium, sodium, magnesium, iron, chlorine). The EDX microanalysis reveals enrichment in chlorine and aluminium of the inner part of the tube, compared with the outer concretion.

Key words: Paramoudras, pseudokarst, sandstone, concretions, geology, scanning electronic microscopy, ichnology.

INTRODUCCION

Los Paramoudras de Jaizkibel son concreciones silíceas, de tamaños relativamente grandes, incluidas en estratos de arenisca de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). Estos sedimentos fueron depositados por corrientes de turbidez en profundidades abisales y se encuentran en áreas donde se desarrolla un Pseudokarst, con cavidades y geoformas (GALAN et al., 2007). La roca-caja es una arenisca cuarzosa de grano grueso, de cemento carbonático. Está formada por un entramado de granos de cuarzo, que puede constituir hasta el 90% de la roca (siempre más del 80%), con cantidades minoritarias de feldespatos y micas, cementados por carbonato de calcio.

Los Paramoudras tienen una matriz general muy similar a la arenisca que los alberga: granos de cuarzo (con fragmentos pequeños de micas y feldespato). Pero están unidos por un cemento esencialmente silíceo (sílice autigénico). Minoritariamente pueden contener entre las sustancias cementantes, en algunas partes, cierta proporción de: carbonato de calcio (en forma de calcita y de aragonito), de carbonato de hierro (siderita), óxidos de hierro y minerales autigénicos como la glauconita (un filosilicato de aluminio y potasio).

Debido a que los Paramoudras son concreciones organizadas en torno a tubos de organismos marinos, habitualmente presentan a lo largo de su eje axial trazas de los tubos que propiciaron su formación. Los tubos originales, probablemente de poliquetos marinos, estarían constituidos por materiales orgánicos. La alteración, disolución y posterior precipitación de sus componentes, unida a la de los elementos presentes en las aguas porales, ha resultado en la mineralización hoy observable en la concreción, donde sólo quedan trazas discontinuas de la estructura de los tubos.

En los análisis de secciones de Paramoudras hasta ahora efectuados hemos encontrado que la estructura y composición del cordón central es muy similar a la de la concreción envolvente, y sólo la distinta coloración de las trazas de las paredes de los tubos es lo que permite diferenciarlos.

En este trabajo analizaremos una muestra complementaria del Paramoudra 4a, el cual fue descrito y analizado por espectrometría Raman y microfotografía en otro trabajo (GALAN & VERA MARTIN, 2009). La submuestra corresponde a la otra mitad de la muestra de un Paramoudra subhorizontal, cilíndrico, de 10 cm de diámetro medio y varios metros de longitud, la cual posee una gemación o rama lateral, en la que internamente se aprecia la bifurcación del tubo axial (Figura 1).

MATERIAL Y METODOS

En este trabajo se estudia una submuestra de un Paramoudra de Jaizkibel (4a). Los ensayos efectuados consisten en la observación al microscopio electrónico de barrido (SEM), complementado por un microanalizador por dispersión de energía (EDX), centrado sobre los cementos de tres partes de la muestra: la parte interna de los tubos (cordón central), los tubos, y la parte externa (concreción envolvente). El objetivo perseguido es discriminar e identificar la composición de las tres partes que en una primera observación-macro sólo se distinguen por su coloración.

Las muestras fueron analizadas por Ksénia Turlakova y B. Bollotte, en el Laboratoire de Analyses et Contrôles Chimiques de CTG - Italcementi Group, en Guerville (Francia), el 4 de noviembre de 2009.

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra el aspecto general del Paramoudra 4a, seccionado longitudinalmente. El fragmento 4a presenta una bifurcación doble de los tubos, que originan una gemación. Además del tubo axial cada rama termina en superficie en orificios. La submuestra analizada en este trabajo (A2) corresponde a una sección cuyo plano corta los dos extremos del tubo axial y uno de los orificios de la gemación. Debido al espesor perdido en el corte y a que los cuatro orificios no se encuentran en un mismo plano, en la sección sólo se aprecia parte del cordón axial y la bifurcación de una de las ramas laterales.

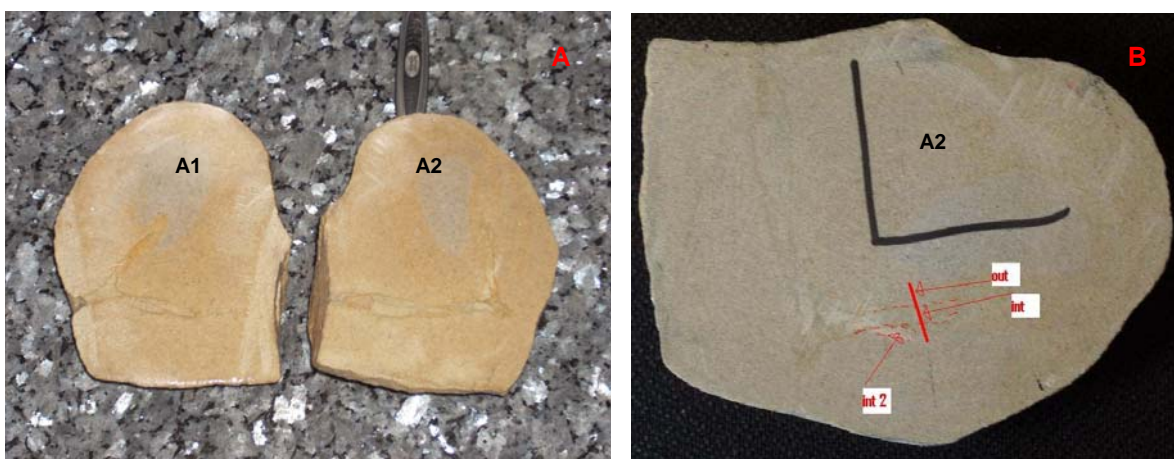
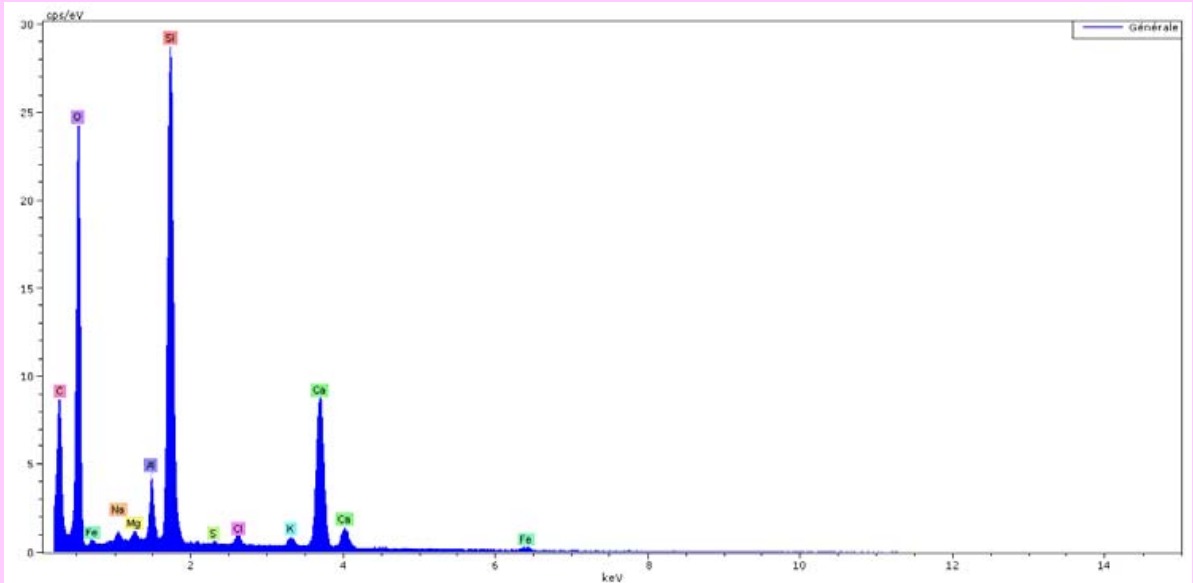
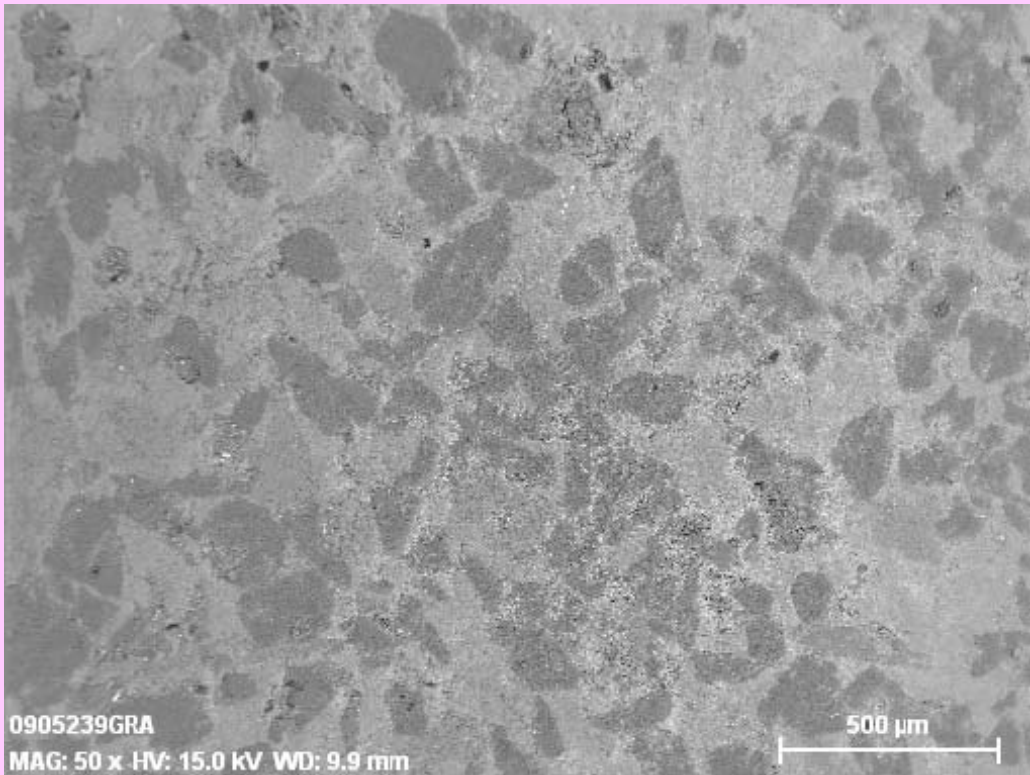


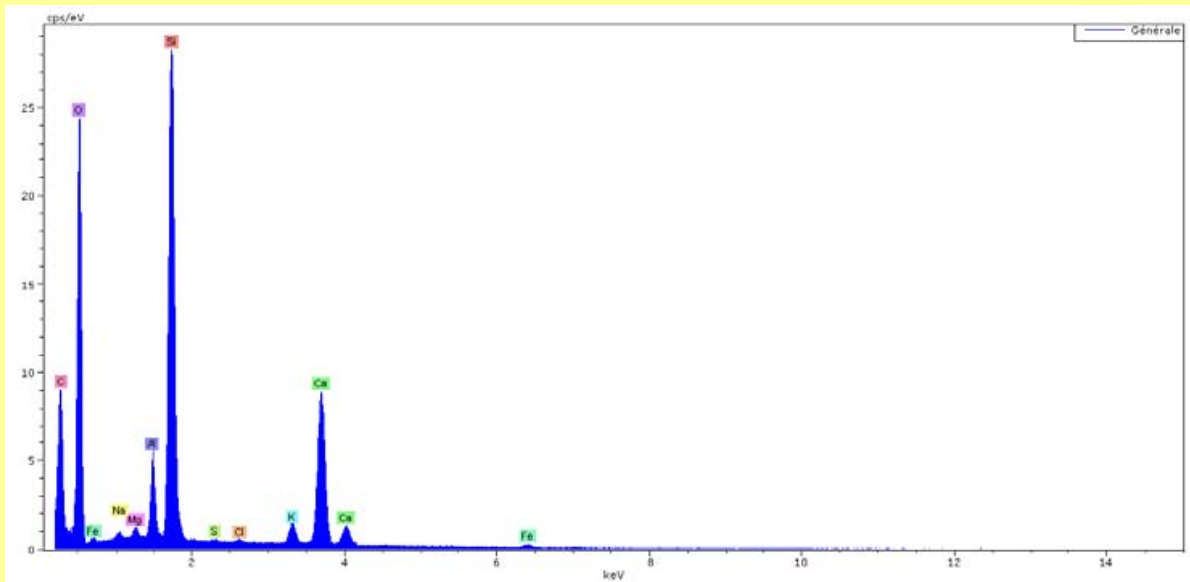
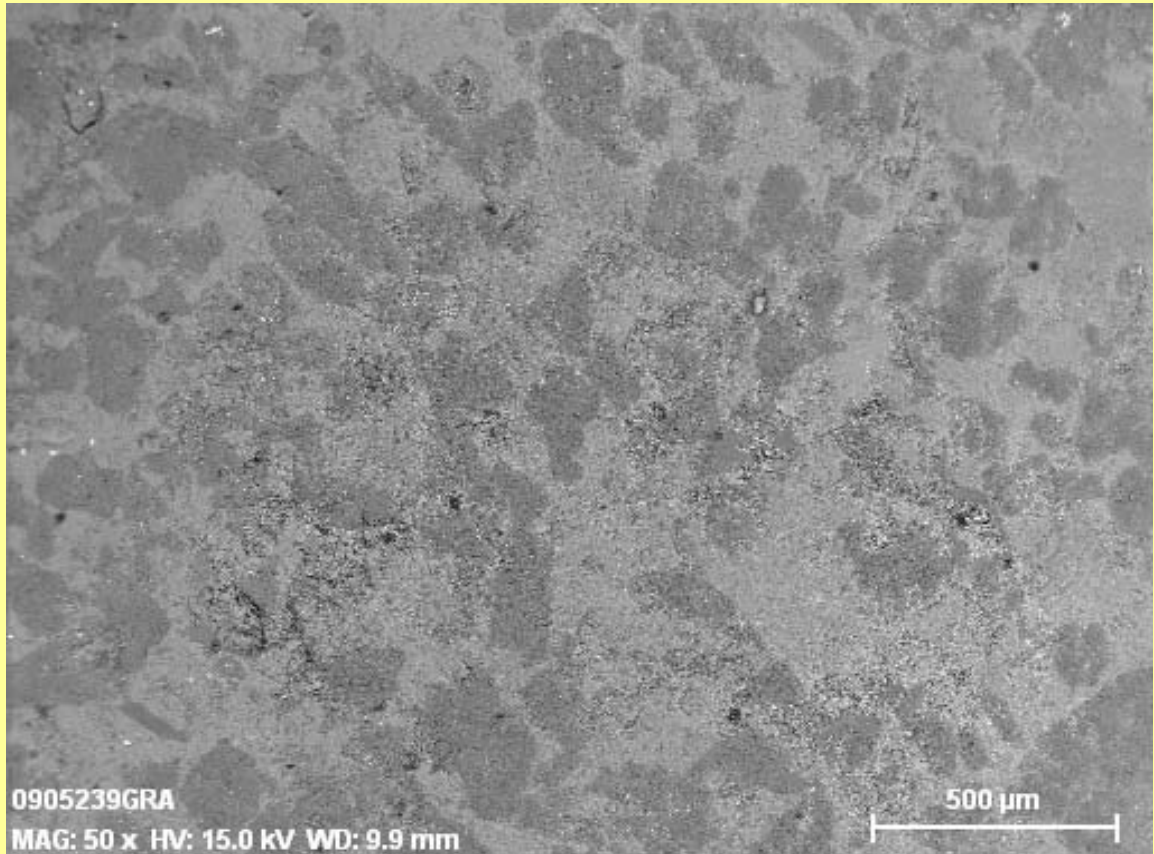
Figura 1. Paramoudra 4a. En la imagen A se aprecia la muestra seccionada con las dos submuestras extendidas. La de la izquierda (A1) fue analizada por espectroscopía Raman (GALAN & VERA MARTIN, 2009); la de la derecha (A2) es la estudiada en este trabajo. En la imagen B se aprecia a mayor aumento la submuestra A2, con la traza de los tubos, de color marrón-verdoso. Las flechas indican las tres partes analizadas: int = interior de un tubo; int 2 = interior y pared de otro tubo; out = concreción exterior.

Sobre las fotos de la Figura 1 se puede constatar las diferencias de color que presenta la concreción. Las partes indicadas « int » e « int 2 » corresponden a trazas de los tubos del Paramoudra y la parte « out » es representativa de la globalidad de la concreción. La parte « int » está centrada en el cordón axial de los tubos, mientras que « int 2 » trata de incluir una mayor proporción de las paredes de los tubos. Los ensayos efectuados comprenden la observación al SEM (microscopio electrónico de barrido) y los microanálisis EDX complementarios, de las tres partes citadas de la submuestra.

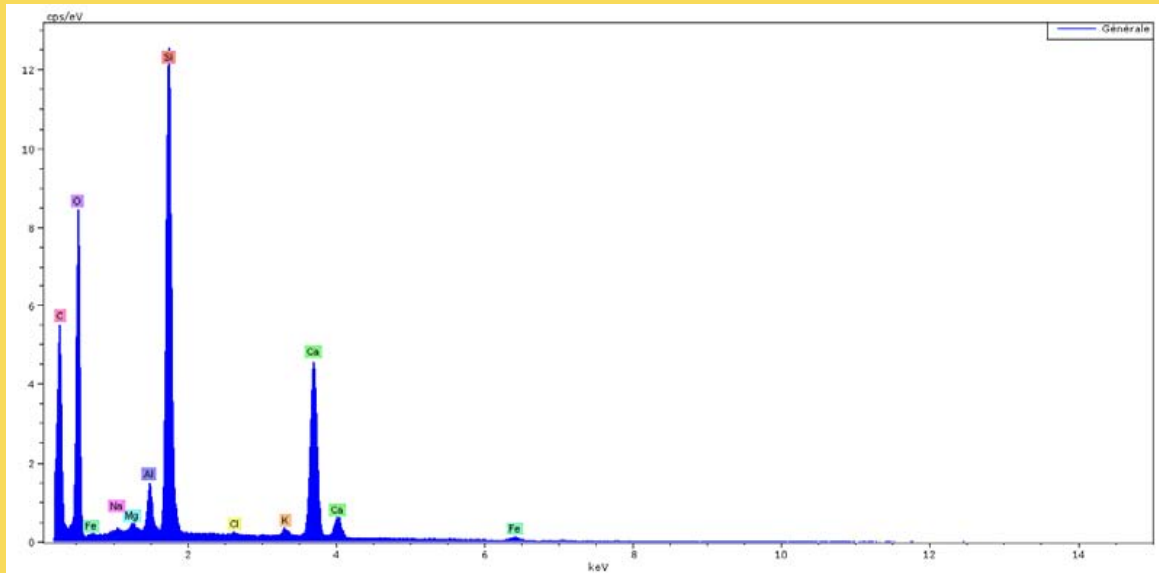
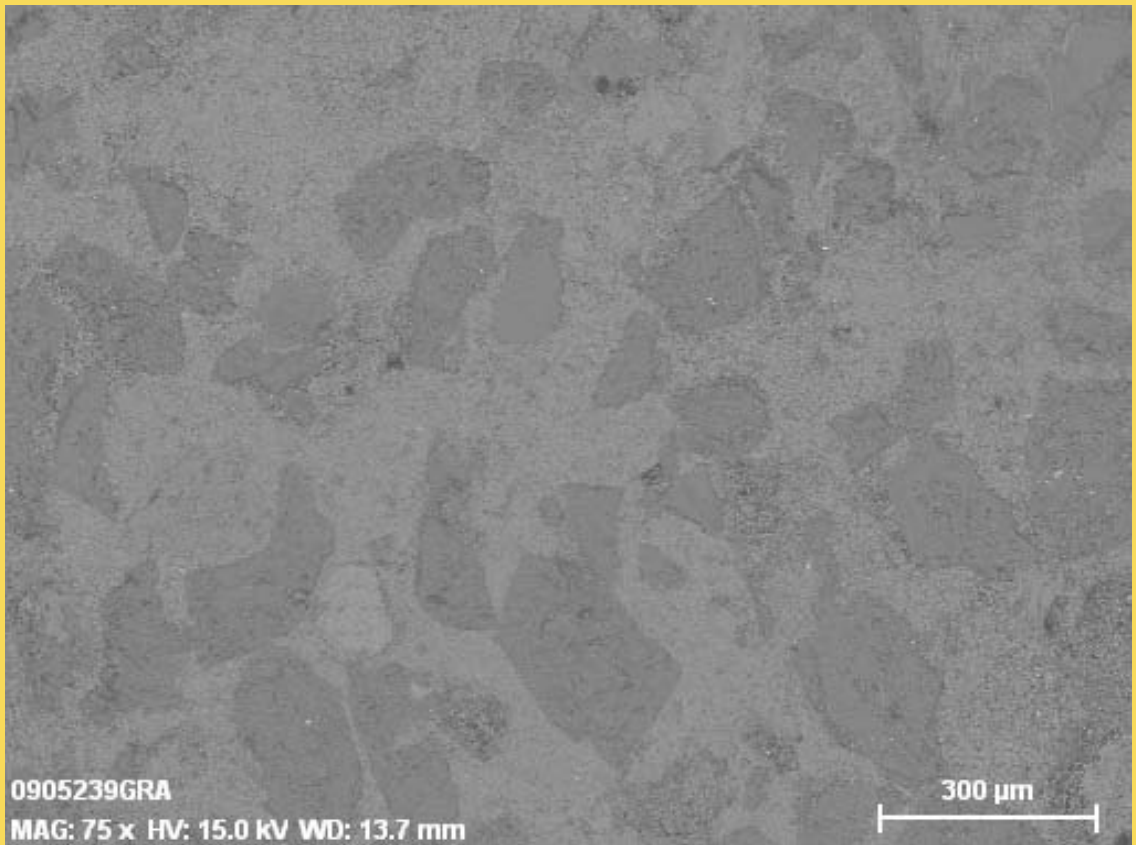
Las siguientes fotografías tomadas por el SEM presentan una magnificación de las superficies « int » e « int 2 » de 50 veces, es decir a 500 μm , y de la superficie « out » de 75 veces, es decir a 300 μm .



Parte « int »



Parte « int 2 »



Parte « out »

La morfología de las tres partes analizadas de la muestra es semejante. Los análisis EDX comparados muestran un enriquecimiento en cloro y aluminio para las partes « int » e « int 2 » en relación a la parte « out ». En contraposición, hay una mayor cantidad de carbono y calcio en la parte « out ». Los otros elementos (Na, Mg, Fe, K, S) están en concentraciones semejantes, y, al igual que el cloro, son minoritarios.

A continuación en la Tabla 1 se presentan datos cuantitativos, en unidades arbitrarias y porcentajes aproximados, de los distintos elementos químicos identificados. Los datos son dispuestos en orden general decreciente.

Tabla 1. Porcentajes aproximados de los distintos elementos químicos, en unidades arbitrarias (a.u.) y %.

Elemento	u.a. Parte int	u.a. Parte int 2	u.a. Parte out	% aprox int	% aprox int 2	% aprox out
Si	29.0	28.5	12.7	34.8	35.0	35.6
O	24.3	24.4	8.7	29.1	29.0	24.4
Ca	10.5	10.3	5.3	12.6	12.2	14.8
C	8.9	9.1	5.5	10.7	10.8	15.4
Al	4.7	5.9	1.6	5.6	7.0	4.5
Na	1.2	1.0	0.4	1.4	1.2	1.1
Mg	1.2	1.2	0.5	1.4	1.4	1.4
Fe	1.1	1.3	0.4	1.3	1.5	1.1
Cl	1.0	0.7	0.2	1.2	0.8	0.6
K	0.9	1.1	0.4	1.1	1.3	1.1
S	0.6	0.7	-	0.7	0.8	-
Subtotales	83.4	84.2	35.7	100	100	100

Los datos en unidades arbitrarias han sido extraídos directamente de la altura de los picos (cps / eV) en los espectros EDX. Los porcentajes globales (en las tres columnas de la derecha) han sido calculados a partir de los datos anteriores. Cabe destacar, no obstante, que la altura de los picos EDX sólo representa una aproximación a las cantidades reales.

La composición general indica que existe una elevada cantidad de silicio y oxígeno (granos de cuarzo y sílice autigénico), cantidades menores de carbonato de calcio (en forma de calcita y/o aragonito), y probablemente pequeñas fracciones de silicatos de aluminio y magnesio en forma de micas o feldespato, glauconita, y óxidos de hierro.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

La caracterización microestructural de las diferentes partes de las superficies objeto de ensayo muestran composiciones muy similares y no permiten discriminar lo que diferencia a las paredes de los tubos. Previamente, pensábamos que sería posible obtener datos complementarios a los obtenidos por espectroscopía Raman y microfotografía (GALAN & VERA MARTIN, 2009), pero la moderada magnificación utilizada en SEM ofrece información menos significativa que la obtenida por microfotografía. La mayor extensión de las superficies analizadas, al tratarse de componentes de considerable heterogeneidad y granulometría muy fina, no permite lograr una discriminación afinada. Al respecto, la espectroscopía Raman usada previamente se está revelando como una técnica muy útil para la caracterización de este tipo de muestras, básicamente porque permite enfocar el láser sobre áreas muy pequeñas, discriminando áreas a escala de un micrón. De igual modo, la espectroscopia por fotoelectrones de rayos X (XPS) suministra información química cuantitativa muy precisa y fiable. Con respecto a los datos previos, sólo se añade la presencia de una pequeña cantidad de cloro en la muestra, de incierta interpretación.

En cuanto a la composición mineralógica, los elementos químicos hallados son habituales en la composición de la glauconita, micas y feldespato. Dado que las superficies analizadas son relativamente amplias, pueden incluir fragmentos detríticos y sustancias cementantes, de modo conjunto, por lo que no permiten una discriminación afinada.

La composición general de los Paramoudras de Jaizkibel muestra un predominio cuantitativo de granos de cuarzo unidos por cementos síliceos (sílice autigénico). La muestra JK-01 (en: GALAN et al., 2009) añade la presencia de siderita (en una prominente espícula) y carbonato de calcio en proporciones menores y variables. No obstante, los datos globales de las muestras JK-01, JK-05, JK-08 y 4a (GALAN & VERA MARTIN, 2009; GALAN et al., 2009) sugieren un enriquecimiento en cemento carbonático en las paredes de los tubos. Las coloraciones verdes y marrones más intensas en las paredes de los tubos se interpreta que son debidos a la presencia de glauconita y minerales de hierro. La pequeña cantidad de S detectada en los tubos en este trabajo, podría estar en forma de pirita. En Paramoudras de otras localidades también han sido detectadas en las concreciones pequeñas cantidades de minerales de hierro (en forma de pirita, siderita, óxidos e hidróxidos de hierro).

La composición general del interior de los tubos es similar a la del concrecionamiento externo, y este resultado sí es concluyente. Debido al pequeño tamaño de grano y heterogeneidad de las fracciones más finas de la muestra, resulta difícil lograr una mayor precisión sobre la composición de los tubos, aunque sus rasgos esenciales han sido expuestos.

Nuestra idea actual es que los tubos de poliuetos que propiciaron la génesis de los cuerpos crecionales que hoy forman los Paramoudras de Jaizkibel (GALAN, 2009) incluían materiales orgánicos, segregados o elaborados por los poliuetos, los cuales podían aglutinar en y en torno a ellos fragmentos detríticos (de similar composición a los de la roca-caja de arenisca en que se encuentran). Las concreciones de los Paramoudras se han formado por precipitación química en zona reductora, a partir de la disolución y reprecipitación de sustancias que se encontraban finamente divididas en el sedimento y en las aguas porales, siguiendo equilibrios químicos a lo largo de gradientes redox. Las secuencias de cementación de las concreciones suelen ser extremadamente complejas y difíciles de interpretar, pudiendo estar involucradas varias fases de cementación en el relleno de un simple poro (COCKS & PARKER, 1981), aunque sus rasgos generales son bien aprehendidos.

La materia orgánica, procedente de los tubos y de la descomposición de los organismos del bentos, resulta enterrada y posteriormente alterada por actividad bacteriana en el curso del proceso sedimentario. En torno a la frontera vertical oxígeno-anóxica en el sedimento y en torno a los tubos, se crean gradientes redox, controlados por equilibrios químicos locales, donde ocurren sucesivamente: la disolución y luego precipitación de la calcita; y después, la disolución de la calcita y precipitación de sílice, cuando un exceso de sílice está disponible, lo que resulta fácil que ocurra en nuestro caso por ser los granos de cuarzo el componente mayoritario del sedimento (arenas de grano grueso). La diagénesis del concrecionamiento es precoz, anterior a la compactación del sedimento, el cual en su conjunto será posteriormente litificado como arenisca. La concatenación de reacciones dependerá de las concentraciones en CaCO_3 , en S^{2-} , en hierro y en sílice, concentrándose en la zona reductora en la proximidad de la frontera oxígeno-anóxica y radialmente en torno a los tubos. En estas zonas la actividad bacteriana puede rebajar sustancialmente el pH, entrañando la disolución de los carbonatos, mientras los iones hidrosilícicos H_3SiO_4^- pueden precipitar en una forma poco soluble de sílice; a este nivel se produce la epigénesis de la calcita en sílice (BRETON, 2006; ZILJSTRA, 1995). En nuestro caso tal epigénesis parece ser incompleta, ya que en los Paramoudras encontramos áreas con pequeñas y variables cantidades de calcita.

Probablemente, en las partes más claramente diferenciadas de las paredes de los tubos, la calcita está presente en los cementos. A partir de esas películas de las paredes (y de otras inclusiones carbonatadas) puede también difundir y enriquecer los cementos en algunas partes, minoritarias, de las concreciones. La diversidad de situaciones, y de resultados, es por consiguiente variable y compleja.

Se concluye que las distintas partes de las concreciones de los Paramoudras son poco diferentes en cuanto a su estructura y composición química, la cual es mayoritariamente silíceas. Las trazas de los tubos se distinguen fundamentalmente por su coloración más intensa, probablemente debida a la presencia de sustancias que se encuentran bajo la forma de agregados muy pequeños pero que tiñen con mayor intensidad las partes correspondientes a las paredes de los tubos. Entre estos componentes creemos que la glauconita y los óxidos de hierro son los responsables principales del color de los tubos. A la vez, el hecho de que en superficie las paredes de los tubos se erosionen con mayor facilidad (generando orificios y prominentes espículas, Figuras 2 y 3), sugiere un alto contenido en éstos de fracciones muy finas, probablemente de micas y glauconita, aglutinadas por un cemento con mayor contenido de calcita, y por lo tanto más fácil de atacar y remover por meteorización superficial.

AGRADECIMIENTOS

A Luis Viera, Michel Molia, Franco Urbani, Marian Nieto, Iñigo Herraiz, Carolina Vera y Aize García, por sus observaciones, sugerencias, y/o colaboración en los trabajos de campo y obtención de muestras. De modo especial al laboratorio de análisis y controles químicos de Cementos Rezola & CTG - Italcementi Group, por su ayuda para procesar la muestra por SEM y EDX.

BIBLIOGRAFIA

- BRETON, G. 2006. Paramoudras et autres concrétions autour d'un terrier. Bull. Inf. Géol. Bass. Parris, 43 (3): 18-43.
- COCKS, L. R. & 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.
- 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. 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.
- GALAN, C. & C. VERA MARTIN. 2009. Análisis por espectroscopía Raman y microfotografía de una sección continua de Paramoudra en arenisca de la Formación Jaizkibel, País Vasco. Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 8 pp.
- GALAN, C.; C. VERA MARTIN & M. MOLIA. 2009. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- ZILJSTRA, H. 1995. The Sedimentology of chalk. Lectures notes in Earth Sciences, 54, Springer Verlag, Berlin, New York, 194 p.

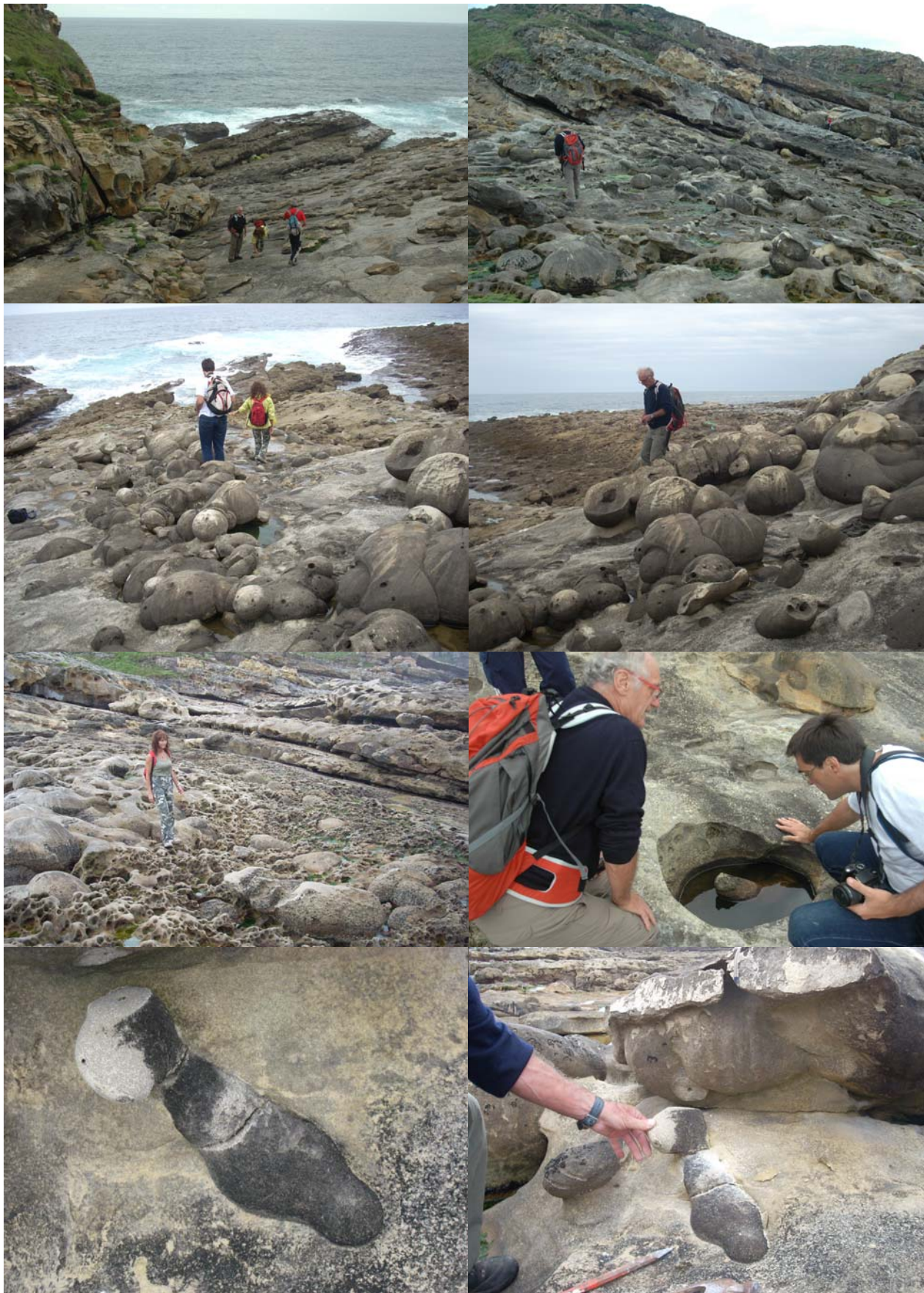


Figura 2. Diversos aspectos del Pseudokarst de Jaizkibel en zona con Paramoudras. En las filas 1 y 2, aspecto general del área de acceso y agrupaciones de Paramoudras esféricos y anastomosados en figuras que recuerdan animales. En la fila 3, área muy meteorizada con microlapias la cual se inunda en marea alta; al fondo, escarpes con abrigos; derecha, Paramoudra elongado aflorando de una concavidad semicircular. En la fila inferior detalles del fragmento de Paramoudra 4a in situ en el momento de extracción de la muestra.



Figura 3. Imágenes grandes: Paramoudras en forma de ánforas, cavidades pseudokársticas, y Paramoudra esférico junto a los autores (izquierda: C.Galán; centro: C. Oyarzabal) y a su derecha Michel Molia, infatigable investigador a quien debemos el descubrimiento de Paramoudras en Jaizkibel. Imágenes pequeñas: Paramoudras con formas de seno, cilíndricas, globulares; nótese los orificios axiales.