

Extractos magnéticos y observaciones mediante microscopía electrónica en carbonatos remagnetizados jurásicos

Magnetic extractions and electronic microscopy observations in Jurassic remagnetized carbonates

P. Calvin¹, J. Strehlau², M. Jackson³ y J.J. Villalaín¹

1 Dep. Física, U. Burgos, Escuela Politécnica Superior, Avda. Cantabria s/n 09006 Burgos, España. pcalvin@ubu.es, villa@ubu.es.

2 Dep. Chemistry, U. Minnesota, 207 Pleasant Street SE, Minneapolis, Minnesota 55455-0240, EEUU. degre019@umn.edu.

3. Institute for Rock Magnetism, U. Minnesota, 291 Sheperd Lab, 100 Union Street SE, Minneapolis, Minnesota 55455-0153, EEUU. irm@umn.edu.

Resumen: El estudio de la remagnetización en rocas carbonatadas viene realizándose durante los últimos 40 años, tanto por medio del análisis de sus propiedades magnéticas como tratando de realizar observaciones por medio de microscopía electrónica (SEM/TEM). Los resultados obtenidos con el primer análisis han proporcionado numerosos datos y hoy en día sabemos que generalmente la remagnetización es portada por magnetita. Ésta es de tamaño nanométrico generada durante la diagénesis, correspondiéndose con una remagnetización química. Sin embargo, los numerosos intentos de observación de dichos cristales por medio de SEM/TEM siempre han sido infructuosos y los cristales observados siempre presentan tamaños dentro del rango multidominio. En un nuevo intento de observación directa de dichos cristales mediante microscopía electrónica, hemos realizado nuevos ensayos sobre extractos magnéticos en calizas jurásicas remagnetizadas de las cuencas del Alto Atlas (Marruecos), Cameros y Vasco-Cantábrica (España) según las últimas técnicas propuestas en la literatura. Las propiedades magnéticas de los diferentes subproductos provenientes del proceso de extracción indican una pérdida de material magnético durante el mismo, principalmente las partículas de grano más fino (granos de tamaño monodominio y superparamagnético). Igualmente, mediante SEM/TEM únicamente han podido observarse cristales de magnetita multidominio.

Palabras clave: Extracción magnética, remagnetización, carbonatos, magnetita, microscopía electrónica.

Abstract: Since the last 40 years the analysis of remagnetized carbonates is under debate, by studying their magnetic properties and by using electronic microscopy (SEM/TEM). Results obtained from the first analyses allowed to infer that remagnetization is carried generally by nanometric magnetite and generated during the diagenesis, therefore it corresponds to a chemical remagnetization. However, several attempts to observe these magnetites by SEM/TEM were unsuccessful and in all cases the observed magnetite was in the range of multidomain size. In a new attempt to observe these crystals by electronic microscopy we did new magnetic extracts (according the last techniques proposed in the literature) in Jurassic remagnetized limestones of the High Atlas (Morocco), Cameros and Basque-Cantabrian (Spain) basins. Magnetic properties of the different sub-products of the extracts show a lost of magnetic material during the procedure, mostly of the smallest size (superparamagnetic and single-domain size). Likewise, only multi-domain magnetite grains were observed by SEM/TEM.

Key words: *Magnetic extraction, remagnetization, limestones, magnetite, electronic microscopy.*

INTRODUCCIÓN

El estudio de calizas remagnetizadas se ha desarrollado a lo largo de décadas, inicialmente desde el punto de vista paleomagnético y sus aplicaciones principalmente tectónicas. Sin embargo, paralelamente se han desarrollado estudios de magnetismo de rocas tratando de ahondar en el conocimiento de los portadores de la magnetización, que predominantemente es magnetita (ver Van Der Voo y Torsvik (2012) y referencias allí incluidas). Estos últimos trabajos indican que la remagnetización de estas rocas es de tipo químico, con el crecimiento de cristales de magnetita debido a diferentes procesos entre los que caben destacar los ligados al

enterramiento y a procesos de transformación de arcillas durante etapas diagenéticas profundas (Elmore et al., 2012). Estas remagnetizaciones se han descrito tanto en cinturones de pliegues y cabalgamientos en contextos compresivos como en cuencas sedimentarias en contextos extensivos. Independientemente del contexto y el proceso generador de las magnetitas neoformadas, los experimentos de magnetismo de rocas indican la neoformación de una población de magnetita con una distribución de tamaño que varía de manera progresiva desde el rango superparamagnético al monodominio (SP y SD respectivamente acorde a sus siglas en inglés). Así mismo, experimentos realizados por Jackson y Swanson-Hysell, (2012) muestran una anisotropía de forma en los granos SD, de modo que el tamaño esperado de dichos cristales

será menor a 60 nm, que presentaría temperaturas de desbloqueo en torno de 450 °C (Winklhofer et al., 1997), coincidente con la típica temperatura de desbloqueo máxima de estos materiales.

La realización de extractos magnéticos en estos materiales con la finalidad de observar mediante microscopía electrónica los cristales que portan la remagnetización se vienen realizando desde la década de los 80 (McCabe et al., 1983), si bien nunca ha sido posible observar los verdaderos portadores de la remagnetización, ya que los cristales de magnetita observados son demasiado grandes para portar una señal estable. Sin embargo, las observaciones realizadas han mostrado la presencia de framboides de pirita reemplazadas parcialmente por magnetita y/o cristales de magnetita autigénicos, llevando a algunos autores a pensar que la magnetita se neoforma a partir de la alteración de dichos sulfuros (Suk et al., 1990 entre otros).

En los últimos años se han propuesto rutinas de laboratorio para realizar el procedimiento de extractos magnéticos utilizando soluciones tampón que no afectan a los granos de magnetita (Hounslow and Maher, 1996). Strehlau et al., (2014) proponen una rutina de laboratorio relativamente simple y que ofrece resultados satisfactorios en diferentes carbonatos tanto sintéticos como naturales. Strauss et al., (2013) aplica esta última técnica en estalagmitas con buenos resultados, si bien los cristales observados son de tamaño micrométrico, mayores que los esperados en las calizas remagnetizadas.

Por otro lado, observaciones mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) y TEM (microscopía electrónica de transmisión) se han realizado sobre cristales de magnetita SD tanto sintéticos como biogénicos.

METODOLOGÍA

El proceso de extracción magnética se ha realizado en el departamento de química de la Universidad de Minnesota siguiendo el procedimiento propuesto por Strehlau et al. (2014), que a su vez es una modificación

disolución de aproximadamente 5 gr de caliza pulverizada en una solución tampón (relación 4:1 de CH_3COOH 2M y NaCH_3COO 1M) entre 1 y 3 días (o hasta la completa disolución del carbonato) sobre un agitador orbital a 220 rpm. Tras ello se aplica un centrifugado a 14 Kp durante 3 min y el residuo es lavado con agua Mili-Q. El residuo se coloca en un matraz Erlenmeyer y se añade agua Mili-Q. Un imán de neodimio es adosado en la parte externa y el conjunto es agitado a 220 rpm durante al menos 15 min. Tras ello, se extrae el agua con el residuo con la precaución de no arrastrar el material magnético adherido al imán, que posteriormente es guardado en agua destilada.

Durante el proceso de extracción, se obtenían entonces dos subproductos de la roca total, el extracto magnético y el no magnético. Sobre una de las muestras se aplicó todo el proceso anteriormente descrito excepto el último paso, con el fin de comparar las propiedades magnéticas de la roca original y la roca tras haber sido expuesta a la solución tampón (extracto total).

Parte del material magnético extraído fue usado para las observaciones de SEM/TEM y parte para experimentos de magnetismo de rocas.

Los experimentos de magnetismo de rocas, aplicado a todos los subproductos, tienen la finalidad de comparar los resultados y evidenciar posibles cambios en las propiedades magnéticas durante el proceso de extracción. Los experimentos, que se realizaron en el *Institute for Rock Magnetism* de la Universidad de Minnesota, consistieron en curvas de histéresis y de *backfield* haciendo uso del *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM, Princeton) para roca total y residuo y el *Alternating Gradient Magnetometer* (AGM, Princeton) para el extracto. Además, se hicieron curvas de remanencia y susceptibilidad magnética en función de la temperatura por medio de un *Magnetic Property Measurement System* (Quantum Desing).

Para la caracterización por medio de microscopía electrónica se utilizó un JEOL 6500 SEM con un

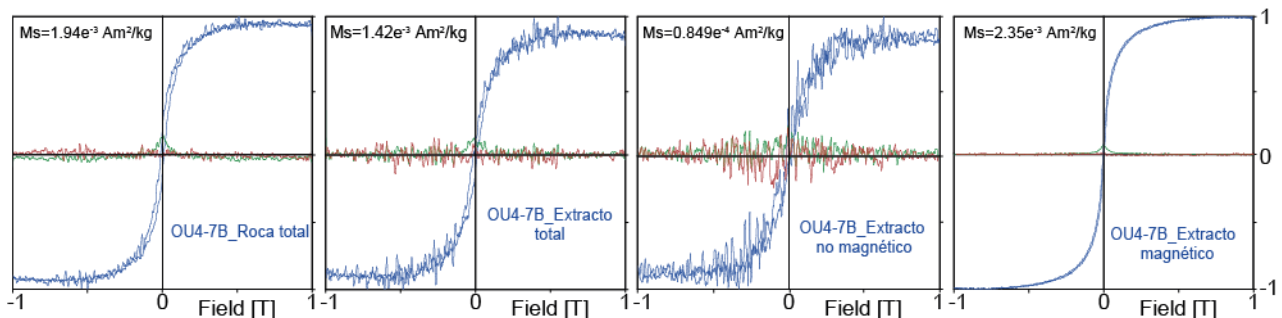


FIGURA 1. Curvas de histéresis de los diferentes subproductos de la muestra OU4-7B

del de Hounslow y Maher (1996). Consiste en la

sistema acoplado de Espectroscopía de energía

dispersiva (EDS) Thermo-Noran Vantage y el FEI Tecnai T12 de alta resolución (HRTEM) a 120 kV equipado con una fuente de electrones de LaB₆, pertenecientes a la Universidad de Minnesota. Las muestras fueron preparadas sobre carbono.

RESULTADOS

Magnetismo de rocas

Las curvas de histéresis (Fig. 1) muestran propiedades magnéticas similares a las descritas por (Jackson y Swanson-Hysell, 2012) para calizas remagnetizadas, cuya mineralogía magnética está caracterizada por una mezcla de granos de magnetita SP y SD.

Las curvas de remanencia y susceptibilidad a baja temperatura (Fig. 2) muestran claramente variaciones en la magnetización en torno a 120K que se corresponde con la transición cristalográfica de Verwey en magnetita (Verwey, 1939). Además, el hecho de que dicha transición se encuentre tan marcada y centrada en dicha temperatura, indica que la magnetita es estequiométrica (Jackson y Swanson-Hysell, 2012). Es significativa la disminución tanto de la magnetización de saturación (Fig. 1), la magnetización remanente y la susceptibilidad magnética (Fig. 2) entre cada uno de los subproductos. No son comparables los valores de magnetización remanente, de saturación y susceptibilidad magnética entre el extracto magnético y el resto de subproductos dada la imposibilidad de estimar la masa del primero. Por otro lado, el mayor valor de magnetización remanente en torno a 20-40 K puede deberse tanto a la presencia de granos SP como a la presencia de minerales paramagnéticos. Las curvas de dependencia de la susceptibilidad magnética con la frecuencia indican la presencia de granos SP cuando se observan valores diferentes de susceptibilidad magnética lo que se observa en la roca total pero no en el extracto total o el extracto no magnético (Fig. 2). Por tanto, los valores más altos tanto de susceptibilidad

como de remanencia magnéticas en torno a 20-40 K se deben a la presencia de minerales paramagnéticos (posiblemente filosilicatos), ausentes prácticamente en el extracto magnético.

SEM/TEM

Las observaciones mediante microscopía electrónica han permitido diferenciar (Fig. 3) granos de magnetita de tamaño micrométrico, así como filosilicatos y framboides de pirita. Los resultados provenientes de EDS indican la ausencia de titanio en las magnetitas, esperable en magnetitas detríticas de origen ígneo. Además, los cristales de magnetita presentan generalmente morfologías prismáticas o esféricas. Dado su tamaño, estos cristales se encuentran dentro del rango multidominio (MD). Hasta el momento las observaciones mediante TEM no han arrojado ningún resultado y no se han podido observar cristales de magnetita nanométricos.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los experimentos de magnetismo de rocas sobre los diferentes productos indican la pérdida sustancial de material magnético durante el proceso de extracción. Serían esperables, por un lado, valores mayores de magnetización y susceptibilidad magnética en el extracto total con respecto a la roca total. Por otro lado sería esperable la ausencia de minerales magnéticos en el extracto no magnético, pero ninguna de estas dos premisas se cumple y tanto los valores como la forma de las curvas son muy similares entre los dos extractos aunque diferentes de las curvas de roca total. Estas observaciones se deben tanto (i) a la exposición de la roca a la solución tampón como (ii) al propio proceso de extracción magnética con el imán de neodimio; el primer proceso parece destruir granos de magnetita, principalmente los de menor tamaño, y el segundo proceso no realiza la extracción magnética de manera completa.

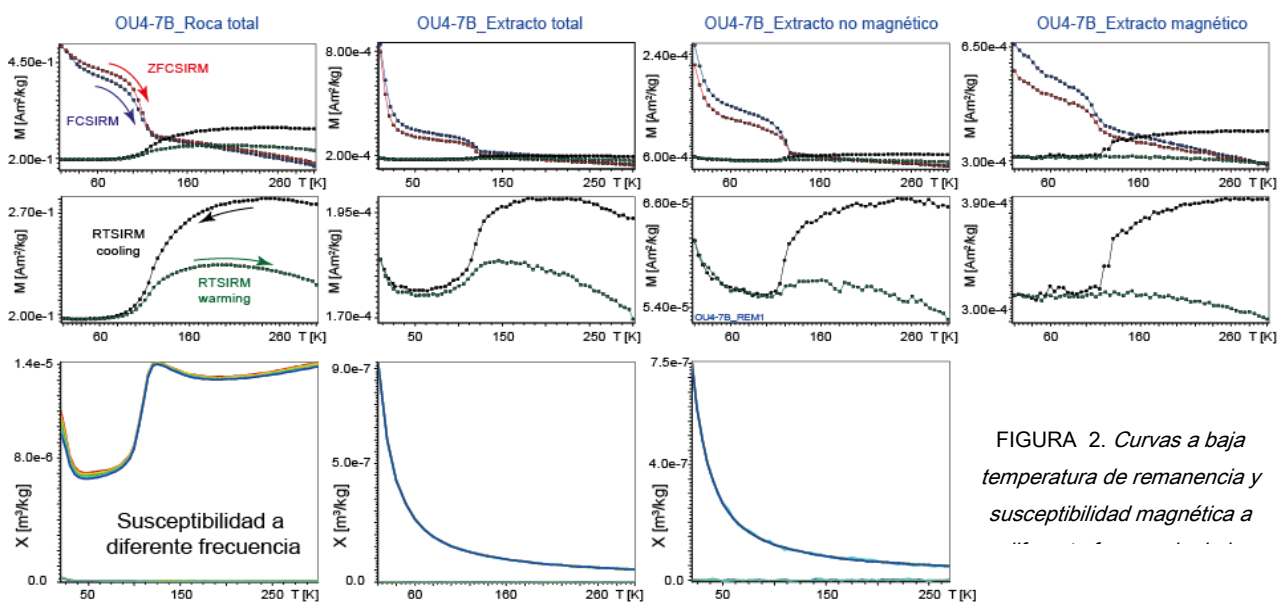


FIGURA 2. Curvas a baja temperatura de remanencia y susceptibilidad magnética a

Por otro lado, las curvas de susceptibilidad magnética indican una pérdida importante de material SP, de tamaño muy cercano a los cristales de magnetita que portan la remagnetización, cuyas propiedades magnéticas indican que deben ser de tamaño nanométrico. Por tanto, y como así parecen atestiguar las observaciones con microscopía electrónica, este método de extracción no permite separar los granos SD y SP, más susceptibles a la alteración química.

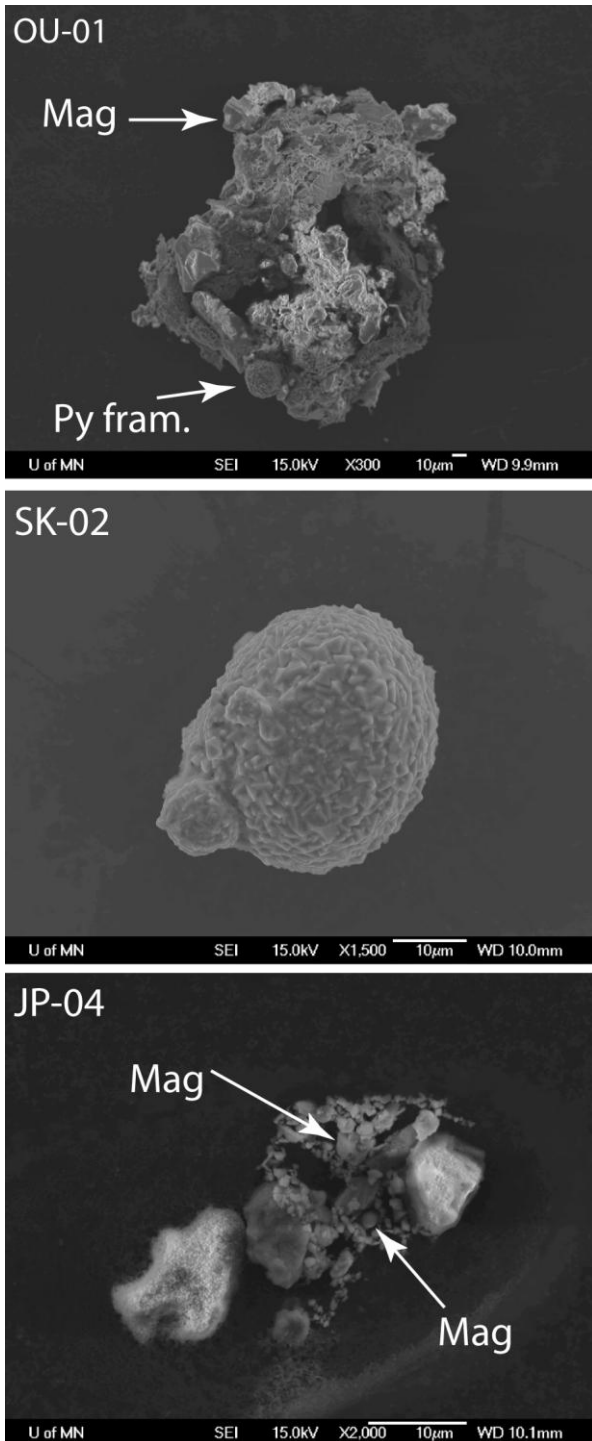


FIGURA 3. Imágenes SEM de los extractos magnéticos provenientes de diferentes muestras.

Como ya indicaban Van Der Voo y Torsvik (2012), la observación mediante microscopía electrónica de los hipotéticos cristales que portan la remagnetización en carbonatos es todavía un asunto por resolver.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2012-38481 de la DGICYT, MINECO y fondos FEDER de la Unión Europea, así como por el programa de financiación de la NSF (EEUU) al *Institute for Rock Magnetism*. Pablo Calvín agradece la financiación obtenida de la beca F.P.I. del MINECO.

REFERENCIAS

- Elmore, R.D., Muxworthy, A.R. y Aldana, M. (2012): Remagnetization and chemical alteration of sedimentary rocks. *Geological Society, London, Special Publications*, 371: 1-21.
- Hounslow, M.W. y Maher, B.A. (1996): Quantitative extraction and analysis of carriers of magnetization in sediments. *Geophysical Journal International*, 124:57-74.
- Jackson, M. y Swanson-Hysell, N.L. (2012): Rock magnetism of remagnetized carbonate rocks. *Geological Society, London, Special Publications*, 371: 229-251
- McCabe, C., Van der Voo, R., Peacor, D, Scotese, C.R. y Freeman, R. (1983): Diagenetic magnetite carries ancient yet secondary remanence in some Paleozoic sedimentary carbonates. *Geology*, 11:221-223.
- Strauss, B.E., Strehlau, J.H., Lascu, I., Dorale, J.A., Penn, R.L. y Feinberg, J.M. (2013): The origin of magnetic remanence in stalagmites: Observations from electron microscopy and rock magnetism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 5006-5025.
- Strehlau, J.H., Hegner, L., Strauss, B.E., Feinberg, J.M. y Penn, R.L. (2014): Simple and efficient separation of magnetic minerals from speleothems and other carbonates. *Journal of Sedimentary Research*, 84: 1096-1106.
- Suk, D., Peacor, D.R. y Van der Voo, R (1990): Replacement of pyrite framboids by magnetite in limestones and implications for paleomagnetism. *Nature*, 345: 611-613
- Verwey, E.J. (1939): Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures. *Nature*, 144: 327-328.
- Van der Voo, R. y Torsvik, T.H. (2012): The history of remagnetization of sedimentary rocks: deceptions, developments and discoveries. *Geological Society, London, Special Publications*, 371: 23-53.
- Winklhofer, M., Fabian, K. y Heider, F. (1997): Magnetic unblocking temperatures of magnetite calculated with a three-dimensional micromagnetic model. *Journal of geophysical Research*, 102: 22695.