

Bioformación de sulfuros y carbonatos en ambientes de lago salino (Mioceno, Cuenca de Madrid): Implicaciones en la alteración de silicatos

Bioformation of sulfides and carbonates in saline lakes (Miocene of the Madrid Basin, Spain): Impacts on silicate weathering

M.E. Sanz-Montero^{1,2}, J.P. Rodríguez-Aranda¹ y C. Pérez-Soba^{1,2}

1 Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM. C/ Antonio Novais, 2. 28040 Madrid. mesanz@geo.ucm.es, jprodriguez@educa.madrid.org, pesoa@geo.ucm.es

2 Instituto de Geología Económica, CSIC. C/Antonio Novais, 2. 28040 Madrid

Resumen: Una parte significativa de las series sedimentarias del Mioceno Inferior y Medio de la cuenca de Madrid se sedimentaron en sistemas de llanura fangosa - lago (salino). Dentro de estas secuencias la fase carbonática más abundante es la dolomita que, según indican sus rasgos, precipitó con participación microbiana dentro de tapices cianobacterianos, los cuales proliferaban en esas condiciones. Frecuentemente, en los niveles dolomíticos que intercalan láminas ricas en filosilicatos, la dolomita forma paragénesis con distintos compuestos derivados del azufre que, por lo general, se presentan como sulfuros de hierro (pirita). El estudio detallado de estos niveles muestra que las piritas se presentan como framboides y suelen aparecer íntimamente ligadas a biotitas a las que rompen a favor de los planos de exfoliación y, en algunos casos, incluso, pseudomorfizan. Los agregados framboidales de pirita son muy complejos composicional y texturalmente, ya que coexisten con fases muy ricas en hierro e incluyen restos orgánicos, moldes de filamentos y abundantes corpúsculos esféricos de tamaño nanométrico. Asimismo, las biotitas asociadas a las piritas están selectivamente empobrecidas en Fe, con respecto a Si y Al, lo que descartaría una mera alteración físico-química. Esto sugiere que el Fe incluido en los sulfuros fue liberado selectivamente desde estos filosilicatos por el consorcio microbiano propio de los ambientes sulfato reductores, que lo utilizaría en su metabolismo.

Palabras clave: pirita, dolomita, biomineralización, bioalteración, filosilicatos.

Abstract: *This paper gives new insight in the microbial weathering of phyllosilicates and the subsequent formation of pyrite. These back-feeding processes were coeval with dolomite precipitation, which reinforces the role of the sulphate reducer microbes in the formation of dolomite in earth-surface conditions. Sedimentary sequences composed of selenite gypsum, mudstone, and dolomite microbialites cropping out in the eastern part of the Madrid Basin were deposited in a mudflat - saline-lake system during the Miocene. In some dolomite bed enriched in detrital grains, dolomite crystals occur intergrown with pyrite framboids that in many cases are arranged along the associated phyllosilicate cleavages, which accounts for the mineral disaggregation and, eventually, for the mineral replacement, with retention of the parent structure. These transformations are observed to take place across an irregular weathering front. Pyrite framboids yield a number of features susceptible of being interpreted as microbial remains, including the abundance of organic molecules. In addition, the altered phyllosilicates are significantly depleted in iron, consistent with a preferential microbial colonization of the Fe-bearing minerals and the release of this metal that may be used as micronutrient and/or as electron acceptor. Depleted $\delta^{34}S$ values in pyrite further suggest that sulphate microbial reduction to sulphide was active within the sediment during the alteration of the silicates.*

Key words: bioweathering, biomineralization, pyrite, dolomite, sulfate-reduction.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un amplio consenso sobre el hecho de que los microbios han participado activamente en la evolución de la superficie terrestre desde el Precámbrico. Esta participación se canaliza tanto en la formación de minerales como en la alteración de rocas. Así, se han descrito procesos de alteración microbiana en rocas ígneas (p.e., Rogers y Bennet, 2004) y en rocas sedimentarias, de naturaleza carbonática y yesífera (Sanz-Montero *et al.*, 2006).

De igual manera, la actividad de los microbios puede contribuir a la formación de diferentes minerales. Concretamente, la formación de pirita en ambientes superficiales anóxicos se debe principalmente a procesos de sulfato-reducción bacteriana (Machel, 2001). Durante estos procesos de transformación de la materia orgánica se libera CO₂ metabólico, a partir del cual, asimismo, precipitan carbonatos, en muchos casos de naturaleza dolomítica.

El interés de estos procesos trasciende el campo geológico ya que tanto la formación microbiana de

carbonatos como la biometeorización de rocas, pueden consumir volúmenes notables de CO₂ atmosférico. Así, estos procesos, dada su amplia implantación a escala espacial y temporal, repercuten en el balance global de CO₂ atmosférico de nuestro planeta y, consecuentemente, en el clima (Berner, 1984).

En este trabajo se muestran casos de alteración microbiana de filosilicatos y la concomitante formación de sulfuros. Estos procesos se produjeron en paralelo a la precipitación de dolomita dentro de los tapices microbianos que debieron proliferar en el entorno de los lagos salinos desarrollados durante el Mioceno en la Cuenca de Madrid.

MARCO GEOLÓGICO Y SEDIMENTARIO

El presente estudio se centra fundamentalmente en la Formación denominada *yesos en árbol de Navidad* que aflora en la zona oriental de la Cuenca de Madrid (Fig. 1). Dicha formación, que yace horizontal, tiene unos 50 m de espesor y se incluye en los términos superiores de la Unidad Inferior del Mioceno. La serie sedimentaria se formó durante el Aragoniense en sistemas de lagos salinos, orlados por llanuras lutíticas siliciclásticas, alimentadas por los abanicos aluviales que procedían de los bordes de cuenca (Sierra de Altomira y Sistema Central).

Litoestratigráficamente, la unidad se compone del apilamiento vertical de una media de 8 secuencias sedimentarias (con 0.8-5 m de espesor) constituidas por lutitas, margas, dolomías y yesos (Rodríguez-Aranda y Sanz-Montero, 2006). La parte basal de cada secuencia consta de lutitas con nódulos de yesos secundarios (originalmente anhidrita). En el tramo medio, las secuencias se componen de lutitas verdes que intercalan capas alabeadas de carbonatos (mayoritariamente dolomías). Estas capas, de 5 a 50 cm de espesor pueden presentar estructura interna laminada y techos cóncavos, típicos de estromatolitos.

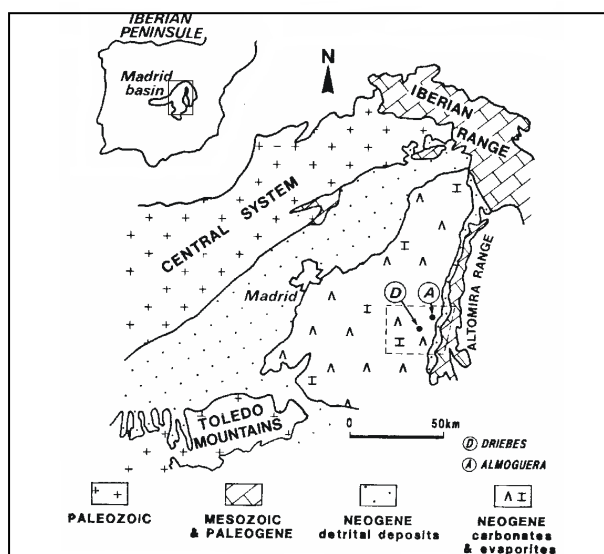


FIGURA 1. Esquema geológico de la Cuenca de Madrid y localización del área de estudio.

La asociación de facies de este tramo representa una transición del subambiente de llanura lutítica al ambiente de lago salino. Los detríticos, aportados episódicamente por los abanicos aluviales, enterrarían los tapices microbianos extendidos por los márgenes lacustres en los que se formó la dolomita. La parte superior de la secuencia sedimentaria consta principalmente de yeso selenítico maclado y dolomía. El sulfato precipitaba en el lago salino durante las etapas de concentración de la salmuera, mientras que la dolomía se formó como un producto microbiano en los tapices bacterianos que se extendían bordeando el lago. La acción de microbios endolíticos que perforaban el yeso y, simultáneamente, favorecerían la precipitación de dolomita, causaron un amplio reemplazamiento del yeso por el carbonato, en muchos casos de carácter pseudomórfico (Sanz-Montero *et al.*, 2006).

RESULTADOS

Rasgos petrográficos y composicionales

Con frecuencia, los niveles dolomíticos comprendidos en la parte media de las secuencias incluyen pasadas de siliciclastos de tamaño limo (cuarzo, feldespatos, y filosilicatos: moscovita, biotita, clorita y esmectita) que, comúnmente, contienen poros fenestrales de hasta 300 μm de diámetro. La mayor parte de las piritas estudiadas se presenta asociada a los filosilicatos, disponiéndose en las proximidades de estos poros (Fig. 2). Dicha porosidad se atribuye a la presión de los gases que habrían quedado atrapados bajo la lámina de sedimentos. En ocasiones, estas rocas expelen un olor característico a sulfhídrico indicando la posibilidad de que este gas pudo producir, junto a otros compuestos también característicos (CO₂, CH₄), la porosidad descrita. Los análisis de carbono orgánico total en las muestras con pirita contienen hasta 0.94 wt.% de residuo orgánico. Éste, a su vez, presenta valores medios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de $-22.95\text{‰} \pm 0.15\text{‰}$.

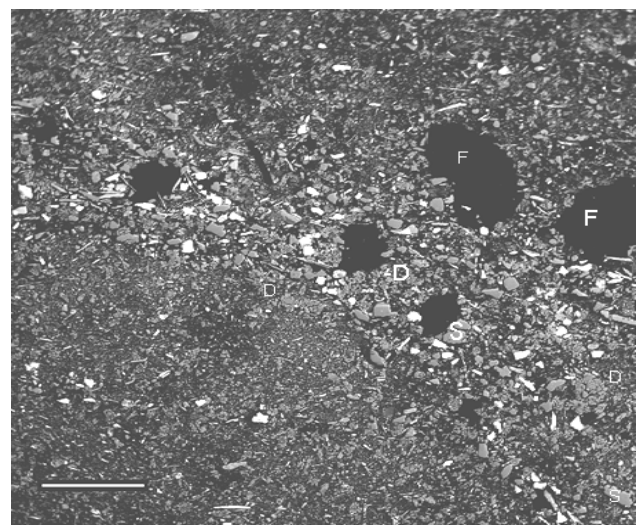


FIGURA 2. Imagen SEM-BSE de una intercalación detrítica constituida por siliciclastos (S) a los que se asocia dolomita (D) y pirita (los minerales blancos brillantes). También se observa porosidad fenestral (F). Barra 200 μm .

Los análisis (EMP) llevados a cabo en los filosilicatos asociados a las piritas indican que las biotitas y cloritas están significativamente empobrecidas en Fe, respecto a Si y Al. Estos contenidos son hasta un 24% (wt.) inferiores a los documentados por Pérez-Soba (1992) para las biotitas de las rocas granítico-gneísicas que afloran en las consideradas como áreas-fuente.

Las microfácies dolomíticas en estos niveles se caracterizan como grumosas (Fig. 2) y, más subordinadamente, ramificadas o filamentosas. En el caso de la ramificadas, se reconocen haces de cristales de hasta 20 µm de longitud dispuestos en torno a huecos cilíndricos, rectos o sinuosos, atribuidos a escape de gases. Los cristales de dolomita presentan tamaños de micrita a microesparita, que, a su vez, están formados por agregados de cristales menores con tamaños y formas variables. Las formas resultantes tienen gran porosidad intracristalina y, en ocasiones, pueden desarrollar caras externas. En algunos casos, cristales de dolomita, aislados o formando agrupaciones coloniales, presentan huecos centrales esféricos de dimensiones constantes que se han interpretado como crecimientos epiteliales de dolomita sobre bacterias cocoides (Ayllón-Quevedo *et al.*, 2007). La composición de la dolomita es ligeramente cálcica y presentan un grado de orden bajo (media 0,46). Isotópicamente, la dolomita se caracteriza por valores promedios negativos tanto de $\delta^{13}\text{C}$ (-6,5‰) como de $\delta^{18}\text{O}$ (-3,4‰).

Pirita

La pirita aparece como framboides que se presentan dispersos o formando agregados, que suelen ir asociados con azufre (Figs. 3 y 4).

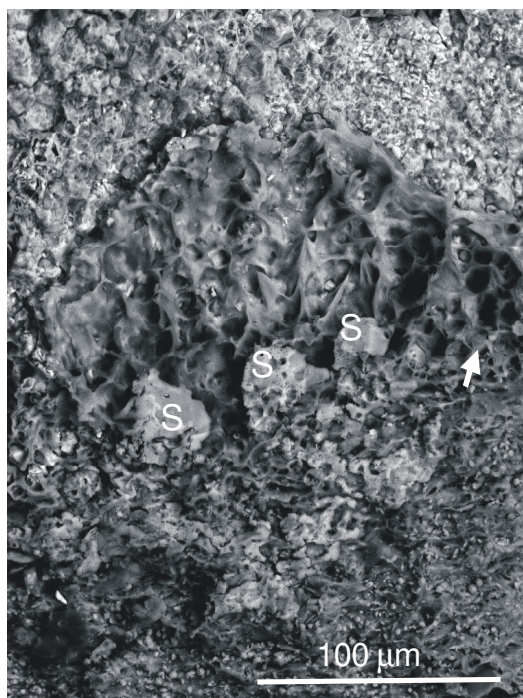


FIGURA 3. Imagen SEM-BSE de agregados framboidales de pirita y cúmulos de azufre (S) asociados a sustancias carbonosas con textura alveolar (flecha).

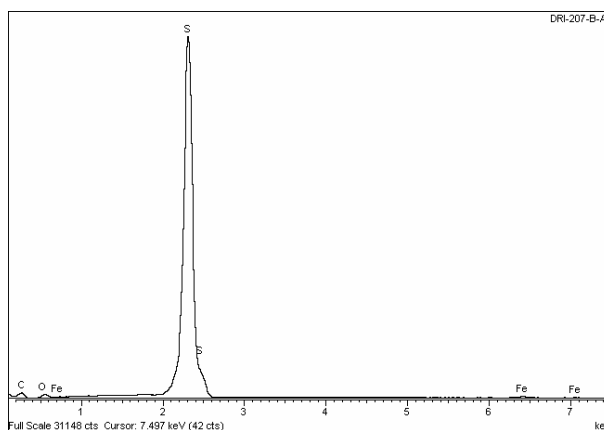


FIGURA 4. Espectro EDS del azufre(S) mostrado en la Figura. 3.

Los agregados framboidales de pirita constan de una trama de alveolos dentro de los que se insertan grupos de microcristales y materia orgánica (m.o.). Los microcristales son nanométricos y presentan morfologías subsféricas (Fig. 5). Los cristales dispersos de pirita se asocian de un modo sistemático a filosilicatos (en especial, a biotita), causándoles alteraciones significativas. Así, la pirita se dispone a lo largo de los planos de exfoliación, disgregando el mineral, y/o los reemplaza pseudo-morfizando su estructura laminar (Fig. 6). Dentro de los planos exfoliados de las biotitas, e interpenetrados con las piritas, se encuentran cantidades significativas de dolomita, materia orgánica y fósforo (Fig. 6). Asimismo, se asocian a sulfuros muy ricos en Fe, de tamaño micrométrico. Éstos aparecen mal cristalizados y se caracterizan por su morfología esférica y una estructura interna reticular.

Las piritas que se asocian a los filosilicatos se presentan, por lo común, como cristales heterogéneos, mal definidos, y de gran complejidad textural y composicional (Figs. 5 y 6). Así, dentro de los cristales se pueden encontrar microcristales subsféricos, generalmente muy ricos en Fe, filamentos carbonosos, moldes de filamentos piríticos y zonas masivas con fracturas. Los cristales dispuestos en los planos de exfoliación de los filosilicatos suelen presentar aristas triangulares apuntando hacia ellos (Fig. 6).

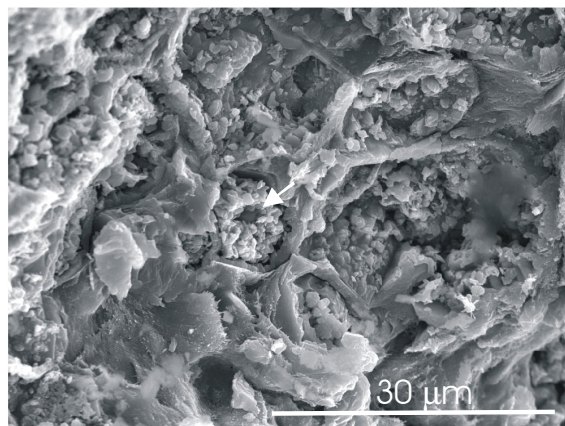


FIGURA 5. SEM-SE. Agrupación de framboides de pirita formada por una trama de alveolos que incluyen agregados de microcristales y m.o. (flecha). Imagen ampliada de la parte superior de la Fig. 3.

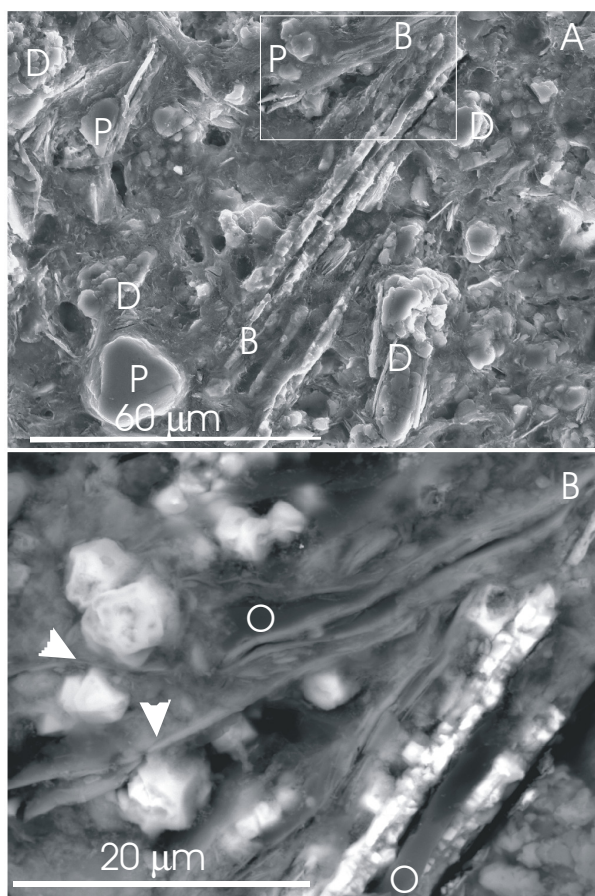


FIGURA 6. Imágenes SEM-SE (A) y BSE (B) de un clasto de biotita (B) que se encuentra, en parte disgregado por unos agregados de cristales de pirita (P), y en parte reemplazada pseudomórficamente por este mineral. Dentro del mineral alterado se reconoce materia orgánica (O) y dolomita (D). B) Detalle del área recuadrada en (A); las flechas señalan algunas aristas triangulares de los sulfuros.

En los filosilicatos reemplazados, se reconocen microcristales de pirita de diversas morfologías dispuestos a lo largo de los planos de exfoliación, reproduciendo la estructura del mineral original (Fig. 6).

La pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -5.8\text{‰}$ y -39.4‰) está empobrecida en ^{34}S respecto a las facies de yeso asociadas (con un valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ de 17.7‰).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las facies dolomíticas que contienen la pirita se han interpretado como estromatolitos resultantes de la litificación de tapices microbianos (Sanz-Montero *et al.*, 2006). Los datos isotópicos ($\delta^{13}\text{C} = -22.95\text{‰}$) de la materia orgánica asociada a las piritas refuerzan la influencia biológica en su formación. En ese contexto microbiano, la degradación de la materia orgánica se produce por procesos de sulfato reducción bacteriana, como atestiguan la alta fraccionación isotópica del S. Estos mecanismos conducirían a la formación casi coetánea de carbonatos y sulfuros.

Los rasgos texturales de la pirita framboidal (abundancia de materia orgánica, presencia de alveolos,

morfología de los microcristales, etc.) pueden ser considerados, asimismo, como productos bacterianos o fósiles de las bacterias que habrían llevado a cabo la precipitación de los sulfuros (e.g. Schieber, 2002). En la misma línea, la presencia de bioelementos (C, P, S) y el desarrollo textural de las alteraciones indican que la disolución de los filosilicatos no fue causada meramente por procesos abiológicos. El empobrecimiento selectivo de Fe medido en los filosilicatos sugiere que el Fe incorporado en las pirita deriva de estos minerales y podría indicar el interés de los microorganismos por este nutriente limitante.

Por tanto, se propone que la alteración de los filosilicatos y la subsecuente formación de pirita es un proceso retroalimentado por la acción microbiana. De este modo, la asociación mineralógica de filosilicatos alterados, pirita y dolomita podría ser utilizada como un bioindicador.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo subvencionado por el Proyecto de Investigación SANTANDER/COMPLUTENSE nº PR34/07-15900.

REFERENCIAS

- Ayllón-Quevedo, F., Souza-Egipsy, V., Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P. (2007): Fluid inclusion analysis of twinned selenite gypsum beds from the Miocene of the Madrid basin (Spain). Implication on dolomite bioformation. *Sed. Geol.*, 201: 212-230.
- Berner, R.A. (1984): Sedimentary formation of pyrite: an update. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 48: 605-615.
- Machel, H.G. (2001): Bacterial and thermochemical sulfate reduction and new insights. *Sed. Geol.*, 140: 143-175.
- Pérez-Soba, C. (1992): *Petrología y geoquímica del macizo granítico de La Pedriza, Sistema Central Español*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense Madrid, 222 p.
- Rodríguez-Aranda, J.P. y Sanz-Montero, M.E. (2006). Modelo sedimentario y paleogeográfico de un lago salino con presencia de bacterias endoevaporíticas. Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Geo-Temas*, 9: 201-204.
- Rogers, J. & Bennet, P.C. (2004): Mineral simulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chem. Geol.*, 203: 91-108.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., Calvo, J.P. (2006): Mediation of endoevaporitic microbial communities in early replacement of gypsum by dolomite: A case study from Miocene lake deposits of the Madrid Basin, Spain. *J. Sediment. Res.*, 76: 1257-1266.
- Schieber, J. (2002): Sedimentary pyrite: a window into the microbial pasts. *Geology*, 30: 531-534.