

Efecto de la Agregación sobre Superficies Esféricas en la Distribución de Tamaños en Poblaciones de Framboides

/ RAUL MERINERO PALOMARES (1*), ROSARIO LUNAR HERNANDEZ (1), JESÚS MARTÍNEZ FRÍAS (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

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

INTRODUCCIÓN.

La pirita suele presentar texturas framboidales en sedimentos y depósitos minerales de baja temperatura. Muchos estudios de esta textura se han enfocado en la búsqueda de modelos de formación que expliquen todas sus características. De manera general, los framboides se han definido como agrupaciones esféricas o subesféricas de numerosos microcristales (10^2 - 10^5) que presentan el mismo tamaño y la misma morfología. El tamaño medio de los framboides en la naturaleza se sitúa en torno a los 10 μm mientras que el de los microcristales entre 0,1 y 2 μm .

Los modelos más recientes se basan en la nucleación y crecimiento inicial de microcristales de monosulfuro de hierro que se transforman a greigita (Fe_3S_4) y cuya agregación y reemplazamiento daría lugar a framboides subesféricos de pirita (Wilkin y Barnes, 1997). Altos grados de sobresaturación en pirita explican la formación de microcristales del mismo tamaño y hábito, lo que provoca que la velocidad de nucleación de pirita sea mucho mayor que la velocidad de crecimiento cristalino. La estrecha relación entre materia orgánica y pirita framboidal en sedimentos parece implicar una influencia de la misma en la generación de microambientes con altos grados de sobresaturación en pirita. El tamaño limitado de los microcristales se explicaría por una rápida disminución de la saturación en pirita provocando que la velocidad de crecimiento de los microcristales sea mayor que el aporte de nutrientes. El mayor problema de estos modelos se centra en explicar la morfología esférica de los framboides y el papel de los microorganismos en la misma. Aunque algunos autores explican la morfología subesférica mediante interacciones electromagnéticas, otros otorgan importancia a

la influencia de superficies esféricas de origen biogénico como base para el desarrollo de framboides. Una escasa variabilidad en los tamaños de los framboides puede ser un indicador del origen biogénico de los mismos (Popa et al., 2004).

El estudio de las distribuciones de tamaños proporciona importante información sobre los procesos y las condiciones de nucleación y crecimiento de poblaciones de cristales. En concreto, el método de análisis de las distribuciones de tamaños desarrollado por Eberl et al. (1998) y basado en la Ley de Efectos Proporcionales (LEP) permite distinguir diferentes etapas de nucleación y crecimiento tanto en sistemas abiertos, controladas por la difusión de nutrientes o por la superficie de los cristales, como en sistemas cerrados (maduración de Ostwald). La validez de este método ha sido contrastada en numerosos estudios aplicados a poblaciones de cristales formados en diferentes ambientes geológicos o en el laboratorio (Kile et al., 2000), incluidas poblaciones de pirita framboidal (Merinero et al., 2009).

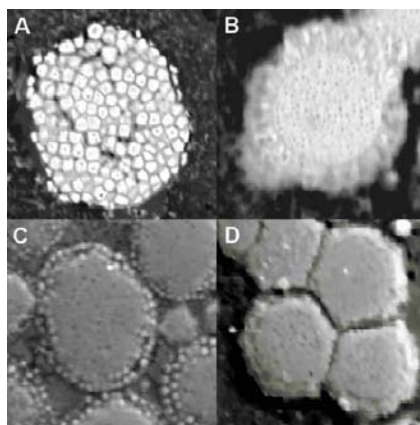


fig. 1. A framboides original, B framboides con recrecimientos y disolución, C framboides con relleno de intersticios y agregación de microcristales D homogeneización de framboides.

En la naturaleza la pirita framboidal suele presentar modificaciones en su morfología debido a procesos de transformación, disolución, relleno, homogeneización, y recrecimiento (Fig. 1) que dificultan el estudio de los procesos originales de formación de framboides.

En este trabajo hemos simulado los diferentes procesos de crecimiento de poblaciones de pirita framboidal mediante el estudio de sus distribuciones de tamaños. En concreto hemos realizado simulaciones de agregación y transformación. La nucleación y crecimiento inicial de microcristales en sistema abierto y su agregación para formar framboides se ha simulado utilizando la LEP y un modelo basado en el de Eberl et al. (1998) pero más complejo al tener en cuenta variables como la existencia de morfologías esféricas anteriores. También se han simulado diferentes procesos de recrecimiento, disolución, relleno y homogeneización de framboides, todo ello en sistema cerrado. La disolución de los framboides de menor tamaño puede provocar el crecimiento de los de mayor tamaño por agregación de nuevos microcristales a los mismos y por la formación de recrecimientos. También se puede producir el relleno de espacios intersticiales, que aunque no provoca crecimiento en el diámetro del framboides si provoca cambios significativos en las distribuciones de tamaños de los mismos así como procesos de homogeneización.

RESULTADOS.

Las simulaciones de crecimiento y transformación se han realizado mediante algoritmos de cálculo desarrollados en lenguaje C++. El crecimiento en sistema abierto se ha simulado mediante agregación de

palabras clave: Framboides, Distribución, Tamaños, Bacterias

key words: Framboids, Size, Distributions, Bacteria

microcristales. Se ha asumido una velocidad de agregación dependiente del tamaño del framboides, y en concreto del número de microcristales, y por lo tanto de acuerdo con la LEP. La necesidad de una velocidad de nucleación mucho mayor que la de crecimiento cristalino hace que esta sea la manera más conveniente de simular la agregación de microcristales y por lo tanto el crecimiento de framboides. Se ha estudiado la influencia del diámetro de los microcristales, el factor de empaquetamiento de los mismos y un posible diámetro inicial de los framboides en las distribuciones de tamaños. Para facilitar los cálculos se ha supuesto que los microcristales son esféricos.

Todas las simulaciones de agregación realizadas generan distribuciones de tamaños lognormales o casi-lognormales. El aumento del tamaño de los microcristales o del factor de empaquetamiento provoca un aumento en la rapidez con que la población de framboides alcanza un determinado tamaño medio pero no tiene efecto en la morfología de la distribución. La introducción de un diámetro inicial, simulando la agregación de microcristales sobre una superficie esférica previa (por ejemplo, superficies microbianas), genera distribuciones de tamaños con desviaciones estándar más pequeñas (Fig. 2).

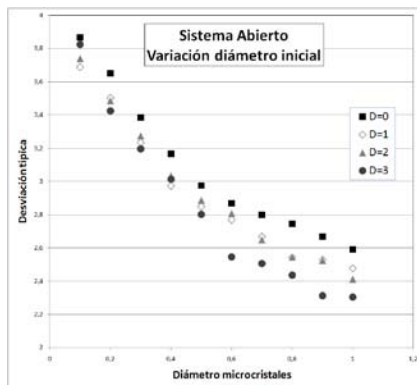


Fig. 2. Variación de la desviación típica (sistema abierto) en función del diámetro de los microcristales (μm) y del diámetro inicial del framboides D (μm , agregación sobre una superficie esférica previa). Datos con tamaño medio = $10 \mu\text{m}$.

Las simulaciones de crecimiento y transformación en sistema cerrado se han realizado a partir de poblaciones de framboides generadas según el algoritmo anterior en sistema abierto. En concreto se simuló la disolución de microcristales en framboides con

diámetro menor a un diámetro crítico y la incorporación de los mismos a los framboides de mayor tamaño según varias opciones: agregación de nuevos microcristales, recrecimientos alrededor del framboides o relleno de espacios intersticiales. El diámetro crítico se ha calculado a partir de las ecuaciones de la teoría LSW para maduración de Lifshitz y Slyozov (1961) y Wagner (1961) para control por difusión; es decir, el diámetro crítico es igual al diámetro medio.

En los tres casos y según aumentaba el tamaño medio de la población de framboides, la morfología de la distribución de tamaños se modificó con reducción de la variabilidad de tamaños y mayor proporción de los mayores. En el caso de relleno de espacios intersticiales la reducción de la desviación típica es mayor que cuando existe agregación o recrecimientos. En este último caso se alcanzan mayores tamaños medios y los cristales más grandes tienen una mayor importancia en la distribución de tamaños (Fig. 3).

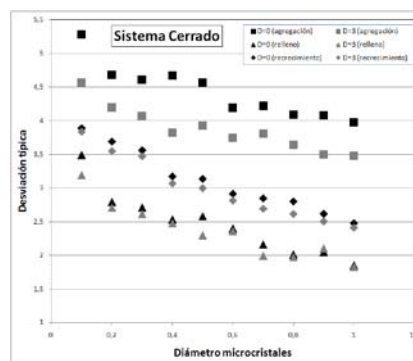


Fig. 3. Variación de la desviación típica en función del diámetro de los microcristales (μm), del diámetro inicial del framboides D (μm , agregación sobre una superficie esférica previa) y diferentes transformaciones en sistema cerrado. Datos con tamaño medio = $10 \mu\text{m}$ en sistema abierto madurado hasta $12 \mu\text{m}$ en sistema cerrado.

CONCLUSIONES.

Los principales resultados obtenidos en este estudio permiten explicar determinadas distribuciones de tamaños características con baja variabilidad de tamaños y morfologías con la convexidad en el lado derecho (lognormales, sistema abierto) o en el izquierdo (sistema cerrado).

La agregación sobre superficies esféricas previas, por ejemplo de poblaciones de bacterias, genera una reducción considerable de la desviación

estándar y por lo tanto de la variabilidad de tamaños de los framboides si comparamos poblaciones con un diámetro medio alrededor de $10 \mu\text{m}$. En este caso, y cuando no existen procesos posteriores que modifiquen la textura framboidal, las distribuciones de tamaños son lognormales o casi-lognormales.

El crecimiento en sistema cerrado también genera poblaciones con una baja variabilidad de tamaños. En concreto el aumento del tamaño medio de la población de framboides tendría lugar por disolución de microcristales en los framboides de menor tamaño y la agregación o recrecimiento en los framboides más grandes. El relleno de espacios intersticiales genera poblaciones con una menor variabilidad de tamaños.

La caracterización detallada de texturas framboidales junto con el estudio de la distribución de tamaños es una herramienta que puede utilizarse para determinar los procesos de formación y crecimiento de framboides en muestras geológicas que contengan cantidades apreciables de pirita framboidal. En concreto permite evaluar el efecto de la agregación sobre superficies previas de procedencia biogénica como células de bacterias asociadas a la formación de sulfuros de hierro en ambientes sedimentarios.

REFERENCIAS.

- Eberl, D.D., Drits, V.A., Srodón, J. (1998): Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *Am. J. Sci.* **298**, 499-533.
- Kile, D.E., Eberl, D.D., Hoch, A.R., Reddy, M.M. (2000): An assessment of calcite crystal growth mechanisms based on crystal size distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2937-2950.
- Lifshitz, I.M. & Slyozov, V.V. (1961): The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50.
- Merinero, R., Lunar, R., Somoza, L., Díaz-del-Río, V., Martínez-Frías, J. (2009): Nucleation, growth and oxidation of framboidal pyrite associated with hydrocarbon-derived submarine chimneys: lessons learned from the Gulf of Cadiz. *Eur. J. Mineral.* **21**, 947-961.
- Popa, R., Kinkle, B.K., Badescu, A. (2004): Pyrite Framboids as Biomarkers for Iron-Sulfur Systems. *Geomicrobiol. J.* **21**, 193-206.
- Wagner, C. (1961): Theorie der alterung von Neiderschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung). *Z. Elektrochem.*, **65**, 581-591.
- Wilkin, R.T. & Barnes, H.T. (1997): Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 323-339.