

# Morfología de la pirita diagenética en sedimentos recientes del estuario del Río Odiel (SO de España)

*Early Diagenetic Pyrite Morphology in Recent Sediments of the Odiel River Estuary (South-West Spain).*

J. Borrego, J. Monterde, J.A. Morales, B. Carro y N. López

Grupo de Geología Costera Departamento of Geología, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, Campus de El Carmen. Huelva. España. E-Mail borrego@uhu.es

## Abstract

*Diagenetic sulphurs have been observed in subsurficial sediments from Odiel River Estuary. These sulphurs display three distinct morphologies: microcrystal aggregates, framboidal aggregates and euhedral pyrite macrocrystals. The genesis of these pyrite morphologies occurs in non-strictly-anoxic environments with a continuous sulphate and iron support where the bacterial activity induces a fast nucleation and growth of microcrystals. These optimal environmental conditions present in the Odiel estuary allow an accelerated evolution from framboidal morphologies to euhedral macrocrystals during early diagenetic stages.*

**Key words:** Pyrite, diagenesis, estuarine sediments, Spain.

*Geogaceta*, 33 (2003), 99-101  
ISSN:0213683X

## Introducción

La presencia de sulfuros autógenos en sedimentos recientes y antiguos ha sido observada por numerosos autores (Kalliokoski, 1974; Luther *et al.*, 1980; Berner, 1984 y Wilkin *et al.*, 1996; entre otros). La mayoría de éstos (Berner, 1969; Kribek, 1975; Hobbs, 1983; Raiswell and Berner, 1985; Raiswell and Canfield, 1998) consideran que estos sulfuros se forman en sedimentos marinos anóxicos por reacción del sulfato disuelto en el agua, previa reducción del sulfato por actividad microbiana, con óxidos de hierro detríticos.

De las morfologías anteriores son los framboides simples o en agregados las texturas dominantes en sedimentos actuales y en rocas sedimentarias antiguas (Sawlowicz, 1993). El término "framboid" fue adoptado por Rust (1935) para describir una morfología típica de la pirita asociada con algunos depósitos metálicos de tipo Mississippi Valley. Un framboide es un agregado esférico o subesférico de microcristales equigranulares de pirita. Esta definición es ampliada por otros autores (Wilkin and Barnes, 1997) para incluir un amplio rango de morfologías de agregados, desde aquellos con formas irregulares, hasta agregados perfecta-

mente esféricos. El tamaño medio de los framboides se sitúan entorno a las 5  $\mu\text{m}$ ; tamaños superiores a las 50  $\mu\text{m}$  son raros (Wilkin *et al.*, 1996). Los procesos de formación de estas morfologías framboidales parecen estar relacionados con la precipitación de fases minerales de sulfuros cada vez más enriquecidas en azufre (Wilkin *et al.*, 1996). La presencia de sulfuros autógenos en sedimentos superficiales del estuario del Río Odiel ha sido puesta de manifiesto por investigaciones anteriores (Borrego *et al.*, 1992; Borrego *et al.*, 1998). En este trabajo se estudian las diferentes morfologías de los agregados de sulfuros presentes en estos mismos sedimentos del estuario del Río Odiel y las relaciones entre ellos y sus microambientes de formación.

## Material y métodos.

Se han estudiado 30 muestras de sedimentos superficiales recogidos en todos los ambientes sedimentarios presentes en el estuario del río Odiel (Figura 1). Las muestras se corresponden a fracción comprendida entre los 2 y 50 centímetros más superficiales de sedimentos de testigos de gravedad, obtenidos en tubos de PVC de 7 cms. de diámetro y 50 cms. de longitud. Las microtexturas de las muestras de sedi-

mento han sido examinadas con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-25S, con un analizador puntual Kevex 7000-mx.

## Resultados.

### *Morfología y tamaño de los agregados.*

Son tres las morfologías que presentan estos agregados (Figura 2):

#### 1.- Agregados framboidales.

Se presentan en el interior de microfósiles, el interior de galerías o asociados a fragmentos de fósiles; generalmente en racimos de poliframbuesas. La morfología más habitual es esférica o sub-esférica (Figura 2A), y los microcristales que los forman son, preferentemente, euhédricos y de tamaño muy similar para cada framboide.

Los framboides, presentan un tamaño medio de 8  $\mu\text{m}$ , variando entre 2 y 18  $\mu\text{m}$ . La morfología dominante en sus cristales es de piritoedros o sub-esférica, el tamaño medio oscila entre 0,2 y 1  $\mu\text{m}$ . Con menor frecuencia se han observado macro-framboides (Figura 2B); con tamaños comprendidos entre 45 y 80  $\mu\text{m}$  y microcristales octaédricos y un tamaño medio de 5,6  $\mu\text{m}$ .

#### 2.- Agregados de macrocristales.

Agregados de cristales con tamaños

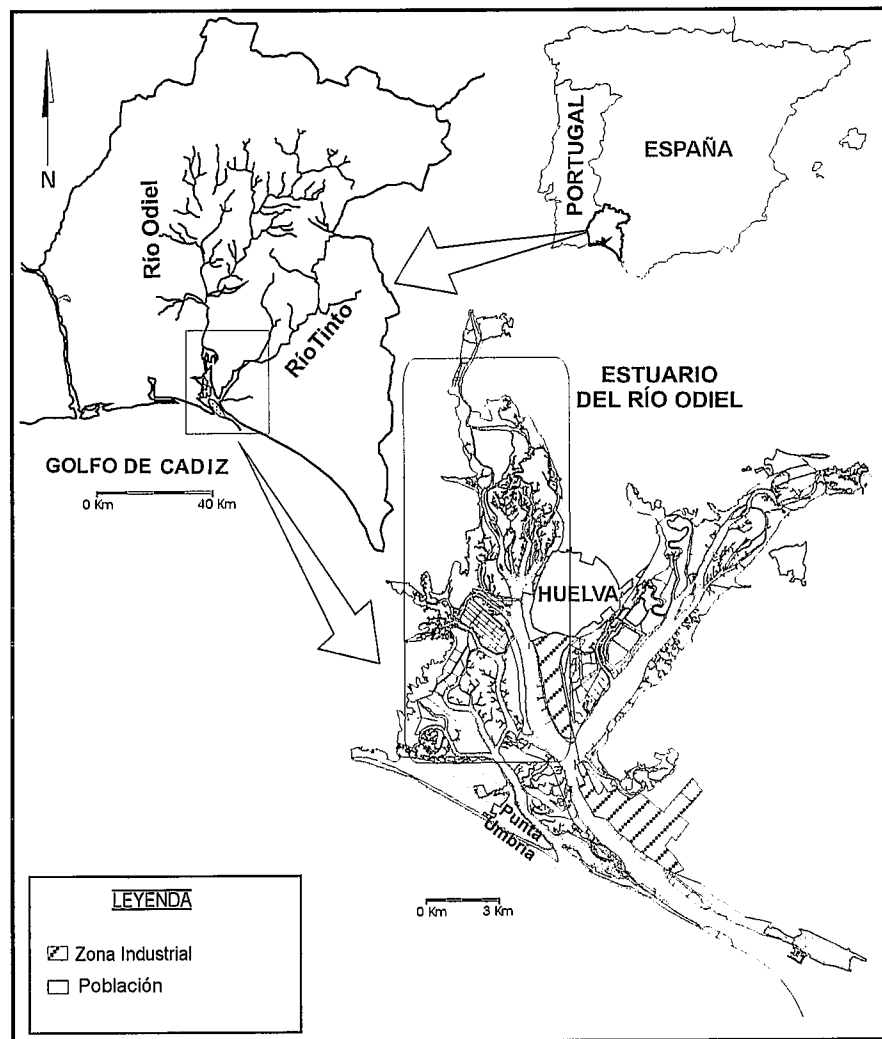


Fig. 1.- Localización de la zona de estudio.

Fig. 1.- Location of the study area.

comprendidos entre 3 y 12  $\mu\text{m}$  (Figura 2C), en general con morfología subsférica o de piritoedro; en ningún caso se han observado morfologías octaédricas. Se presentan en el interior de galerías y de microfósiles o bien asociados a cavidades de fragmentos fósiles.

3.- Agregados de microcristales.

Son acumulaciones de morfología irregular formadas por cristales subsféricos o euhédricos y de tamaños uniformes, se distinguen dos tipos de agregados:

B - Agregados de cristales con tamaños comprendidos entre 0,2 y 1,5  $\mu\text{m}$  (Figura 2D), con morfología octaédrica y formados en el interior de microfósiles y pequeños huecos del sedimento.

C - Agregados de cristales con morfología esférica o sub-esférica con tamaños inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 2E), empaquetamiento poco denso y que aparecen, preferentemente, en el inte-

rior de microfósiles y pequeños huecos.

**Discusión y conclusiones.**

El estudio de las morfologías de sulfuros autógenos en sedimentos subsuperficiales del estuario del río Odiel, sugiere un proceso genético continuo de formación desde microcristales de pirita hasta pirita euhedral.

El origen de los macrocristales a partir del crecimiento progresivo de los microcristales de pirita que forman los agregados framboidales explica: 1) el tamaño de estos macrocristales, 2) su morfología subsférica o de piritoedro y 3) la presencia de huecos con aspecto facetado en muchos de ellos, que se corresponderían con las caras de los microcristales que formaban el framboide previo.

La formación de cristales euhedrales de pirita a partir de otras morfologías pre-

vias mediante el progresivo crecimiento de microcristales, tiene lugar cuando hay un contacto continuo entre la superficie de los microcristales de pirita con una solución que contenga los solutos necesarios ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}_x^{2-}$ ) (Wilkin et al., 1996); la circulación de estas soluciones a través del sedimento puede tener lugar, entre otros motivos, como consecuencia de la actividad bioturbadora de los organismos que colonizan el sedimento. Esto es normal en sedimentos marinos donde las concentraciones de azufre son altas en el agua intersticial, ya que las fases metaestables de sulfuros desaparecen en las etapas más tempranas de la diagénesis; transformándose en pirita (Wilkin and Barnes, 1997).

La presencia de agregados irregulares de pirita euhedral (cristales con un tamaño medio de 1  $\mu\text{m}$ ) es relativamente frecuente en nuestras muestras. Coleman and Raiswell (1995) arguyen que las morfologías framboidales de la pirita se forman durante las fases más tempranas de la diagénesis, mientras que la pirita euhedral se forma más tarde cuando decrece la concentración de sulfato disuelto. En nuestro caso, ambas morfologías están presentes en las mismas muestras, lo que implica que en ciertas condiciones las dos morfologías son compatibles y se pueden formar en la fase más temprana de la diagénesis.

Los framboides se forman en microambientes no estrictamente anóxicos y sujetos a la circulación de fluidos después del enterramiento; se observan, mayoritariamente, en el interior de pequeñas galerías y asociados a restos fósiles. Por el contrario los agregados irregulares de microcristales subsféricos, y las acumulaciones de cristales euhedrales de pirita con tamaños inferiores a 1,5  $\mu\text{m}$ , aparecen en el interior de pequeños huecos donde la circulación de fluidos durante el enterramiento es nula y los microambientes son de mayor anóxia. Este mismo fenómeno ha sido observado por diferentes autores en experimentos de laboratorio, así Wilkin and Barnes (1996), sintetizan framboides de pirita en presencia de  $\text{O}_2$ ; mientras que en condiciones de estricta anóxia obtienen agregados con otras morfologías.

El control sobre las morfologías de pirita que aparecen en los sedimentos del estuario del Río Odiel es la cantidad de sulfato disponible en el agua intersticial, así en condiciones de altas cantidades de sulfato disuelto en la fase más temprana

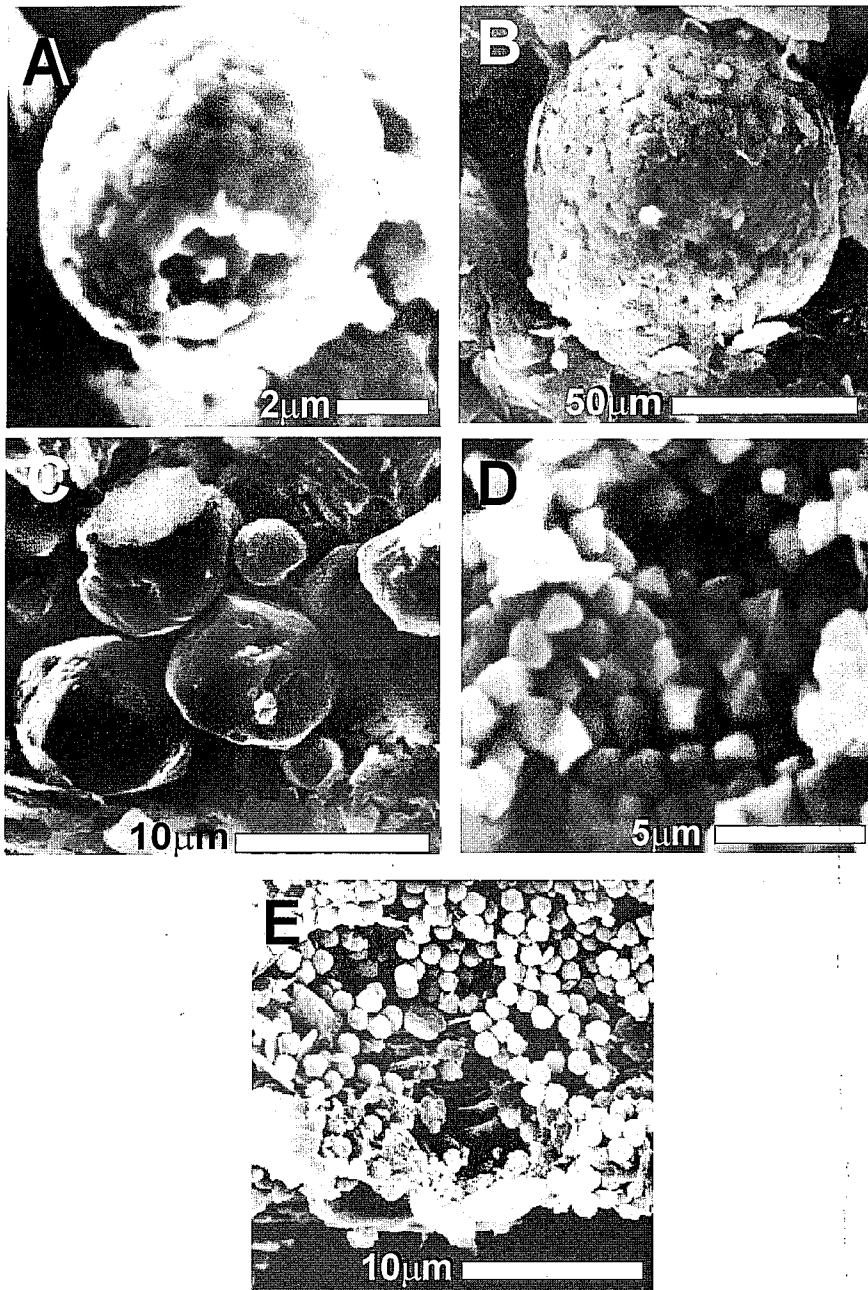


Fig. 2.- Diferentes detalles de los agregados al microscopio electrónico de barrido. A: Microframboide. B: Macroframboide. C: Macro-cristales octaédricos. D: Agregado de microcristales euhedriales. E : Agregado de microcristales subsféricos.

Fig. 2.- Details of different aggregates under the scan electron microscope. A: Microframboid. B: Macroframboid. C: Octaédric macro-crystals. D: Euhedral microcrystal aggregates. E: Sub-spherical microcrystal aggregates.

de la diagénesis se forman acumulaciones de framboides, que pueden evolucionar rápidamente hacia cristales euhedriales de pirita (tamaños superiores a 2  $\mu\text{m}$ ), mientras que en condiciones de baja disponibilidad de sulfato se forman agregados irregulares de cristales de pirita esféricos o con morfologías octaédricas y de tamaños inferiores a 1.5  $\mu\text{m}$ . Todas estas morfologías son coetáneas y son producto del diferente grado de bioturbación o composición textural del sedimento.

#### Acknowledgements

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Plan Andaluz de Investigación, Grupo de Investigación RNM 276.

#### References

- Berner, R.A., 1969.. *Economic Geology*, 64, 383-384.
- Berner, 1984. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48,: 605-615.
- Borrego, J., Morales, J.A., and Pendon, J.G., 1992. *Geogaceta*, 11:125-127.
- Borrego, J., López, M., Pendón, J.G. and Morales, J.A., 1998. *Journal of Coastal Research* 14, 1276-1283.
- Hobbs, C.W., 1983. *Journal of Sedimentary Petrology*, 53, 383-393.
- Kalliokoski, J. (1974). *Geology* 2, 26-27.
- Kribek, B., 1975. *Mineral. Deposita*, 10, 389-396.
- Luther, G.W.Iii, Meyerson, A.L., Krajewski, J.J., and Hires, R., 1980. *J. of Sediment. Petrol.* 50, 1117-1120.
- Raiswell, R. and Berner, R.A., 1985. *Sediments. Amer. J. Sci.*, 285, 710-724.
- Raiswell, R. and Canfield, D.E., 1998. *Amer. J. Sci.*, 298, 219-245.
- Rust, G.W. (1935).. *J. Geol.* 43, 398-426.
- Sawlowicz, Z., 1993. *Geol. Rundsch.* 82, 148-156.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L. and Brantley, S.L., 1996. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 60 (20): 3897-3912.
- Wilkin, R.T. and Barnes, H.L., 1997. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 61(2): 323-339.