

Interacciones reacción-transporte en sedimentos mixtos siliciclástico-carbonatados de la Ría de Vigo y bahía de Baiona

Coupling of reaction-transport in mixed carbonated-siliciclastic sediments: ría de Vigo and Baiona bay

T. GARCÍA¹, A. VELO¹, S. FERNÁNDEZ-BASTERO¹, I. ALEJO¹,
L. GAGO DUPORT¹, A. SANTOS² Y F. VILAS¹

¹ Dpto. Xeociencias Mariñas e Ordenación do Territorio. F. de Ciencias.
Universidade de Vigo. Apdo. 874. 36200 Vigo.

² Dpto. Geología. C.A.S.E.M. Universidad de Cádiz. Apdo. 40. Puerto Real. Cádiz.

RESUMEN

Las pautas generales de sedimentación en ambientes mixtos siliciclásticos-carbonatados, son normalmente analizadas a partir de variables vinculadas con procesos dinámicos, considerados como los principales factores que, actuando sobre ambas fracciones, siliciclástica y carbonatada, dan lugar a una distribución espacial promedio, caracterizada por el tamaño de grano.

Sin embargo, la mezcla entre sedimentos siliciclásticos y carbonatados incluye gran variedad de procesos no solo sedimentarios sino, además, biológicos y químicos, de forma que un modelo exclusivamente basado en la distribución de tamaños de grano, supone una simplificación del problema. En ese sentido, para determinar la existencia de los diferentes mecanismos de mezcla entre los minerales involucrados en ambas fracciones, es necesario realizar un estudio comparativo entre el patrón general de sedimentación, caracterizado por la granulometría promedio, y los patrones correspondientes a cada mineral considerado de forma individual.

Si partimos de la consideración de que la evolución en el tiempo del patrón de sedimentación puede ser entendida como el resultado de la interacción entre múltiples sistemas. En cada uno de ellos, la influencia de los mecanismos de

control locales se ha de manifestar como una desviación de las tendencias de sedimentación general. Siguiendo este punto de vista, y partiendo de la realización de mapas detallados que describen el comportamiento de cada mineral de forma individualizada, en este estudio se pretende analizar la existencia de mecanismos de control específicos sobre el proceso de mezcla, entre minerales involucrados en ambas fracciones que tiendan a generar una distribución espacial auto-organizada y que puedan ser, a su vez, relacionados con procesos de disolución-crecimiento con una cinética específica, en función de cada mineral y de su tamaño de grano.

Palabras clave: autoorganización, sedimentos siliciclásticos-carbonatados, disolución-cristalización, mecanismos de control químico, modelo acoplado de reacción-transporte.

ABSTRACT

The general sedimentation trends, leading a particular space-distribution in mixed siliciclastic-carbonated environments are usually explained as resulting from the interplay between several dynamical processes, affecting to both, the siliciclastic and the carbonated fractions and given rise to an average spatial distribution mainly determined by the grain size.

Nevertheless, together the dynamical factors, the mixing of siliciclastic and carbonated sediments involves a great variety of sedimentological, biological and chemical processes that are underestimated when the depositional models take into account exclusively mechanical variables as the forcing parameters determining a particular grain-size distribution. In order to assess the existence of different mixing processes, for every mineral involved on both, the siliciclastic and carbonate constituents, a comparative study between the general sedimentary pattern and the single mineral behaviour is needed. This procedure may help to evidence control mechanisms operating between processes and products in this kind of mixing environments.

Therefore, the time evolution of the general sedimentary pattern can be considered as the result of a multi-source system, where the signature of local controls are shown by deviations on the average trends. Consequently, in this work we have evaluated the chemical control factors that can interplay with the hydrodynamical ones to give self-organised configuration of sedimentary patterns during the mixing between the siliciclastic and carbonatic fractions. In particular, these mechanisms are related to the dissolution-precipitation processes taking place between minerals through the seawater and following specific rate laws for every mineral and grain-size.

Key words: self-organization, siliciclastic-carbonated sediments, dissolution-cristalization, chemical control mechanisms, coupled Reaction-Transport model.

INTRODUCCIÓN

En general, las ideas sobre auto-organización se utilizan para caracterizar el comportamiento de sistemas físico-químicos complejos durante su evolución hacia un estado estacionario. A lo largo del desarrollo de este proceso puede tener lugar la formación de patrones macroscópicos, espaciales y temporales, asociados a una configuración particular de las variables que caracterizan dicho estado.

Hay evidencias de que la auto-organización ocurre en gran variedad de procesos sedimentarios (Ortoleva, 1994; Phillips, 2000). En concreto, estas ideas han permitido describir de forma precisa los patrones de distribución de la mineralogía, característicos de los procesos diagenéticos. Este es el caso, bien conocido, de la formación de los frentes de precipitación periódica, que resultan de un acoplamiento entre la tasa de sedimentación y la extensión relativa de los procesos de disolución-recristalización y precipitación secuencial de fases metaestables.

En las últimas décadas, el desarrollo del formalismo de ciclos geoquímicos (Lasaga y Kirkpatrick, 1983), ha permitido aplicar modelos de auto-organización para caracterizar los patrones sedimentarios resultantes de *feedbacks* mecánico-químicos, entre sistemas múltiples.

Partiendo de este punto de vista, en este trabajo se han analizado los mecanismos de mezcla que tienen lugar, entre sedimentos siliciclásticos y carbonatados, en la ría de Vigo y en la bahía de Baiona. La hipótesis fundamental es que la distribución espacial, en términos de abundancia porcentual, de los minerales implicados de ambas fracciones, terrígena y carbonatada, viene determinada finalmente por factores hidrodinámicos, pero la distribución a largo plazo de los sedimentos también refleja la interacción entre procesos mecánicos y geoquímicos.

En concreto, se ha visto que la distinta solubilidad de los minerales, en función del tamaño de grano, como ocurre el caso de los plagioclasas cálcicas y los carbonatos, puede promover la captación selectiva del Ca^{2+} a partir de uno u otro por parte del agua del mar. De tal manera que la interacción de este proceso, aún siendo un mecanismo de tipo químico, actúa sobre la distribución granulométrica, generando tamaños intermedios que, a largo plazo puede dar lugar a la presencia patrones autoorganizados con abundancias opuestas en la distribución espacial de ambos de minerales para cada distribución granulométrica.

En el caso particular de la bahía de Baiona, se ha realizado un análisis detallado de la relación entre las variaciones espaciales para cada uno de los polimorfos del carbonato cálcico (calcita y aragonito) así como para la calcita magnesiana, mostrándose que existen procesos de acoplamiento, como resultado de la solubilidad específica de cada polimorfo.

Como consecuencia de este estudio, y teniendo en cuenta la interacción de los procesos hidrodinámicos y geoquímicos se ha planteado un *modelo de acoplamiento reacción-transporte* que permite explicar la evolución, para el tama-

ño de grano de cada mineral, mediante procesos de disolución-crecimiento mediados por el agua del mar y relacionarla con la distribución granulométrica, resultante de los procesos de tipo hidrodinámico. De este modo ha sido posible realizar una caracterización de la distribución espacial que, como resultado de procesos a corto y largo plazo, se observa en los patrones de sedimentación.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se ha realizado a partir de muestras superficiales de sedimentos recogidos en 80 estaciones en la ría de Vigo y la bahía de Baiona (Figura 1).

El análisis de la composición mineralógica se ha llevado a cabo a partir de los espectros de difracción de rayos X (DRX). Para ello se ha empleado un difractómetro Siemens con un monocromador de grafito ($\text{CuK}\alpha$), y las intensidades han sido medidas en un rango de 2θ comprendido entre 2° y $69,65^\circ$ con intervalos de 0.05.

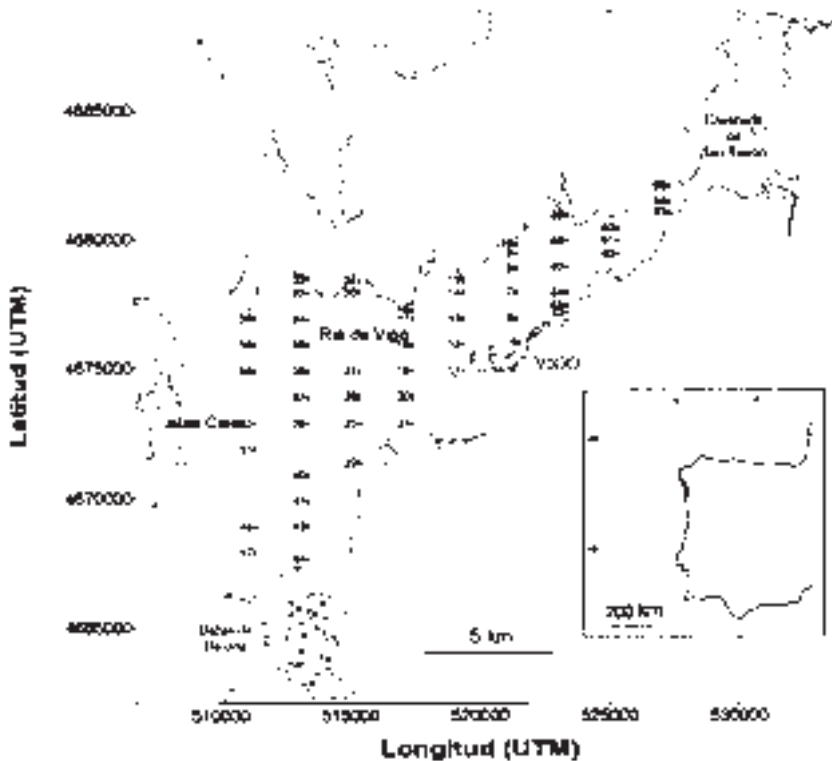


FIG. 1.—Área de estudio y localización de las estaciones de muestreo.
 FIG. 1.—Area under study and sampling locations.

En el análisis cuantitativo de los espectros experimentales de DRX se ha empleado el método de Rietveld, programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal *et al.*, 1987). Este procedimiento permite la deconvolución de un diagrama DRX formado por un conjunto de fases minerales en cada componente individual mediante el ajuste a un modelo estructural (Mumme *et al.*, 1996). Una ventaja importante, respecto a los tradicionalmente empleados en el análisis cuantitativo, basados en el cálculo de las intensidades integradas, es que elimina el error debido al solapamiento de picos. Pero además, puesto que el ajuste se refiere al perfil completo del espectro, la información obtenida por este procedimiento es mucho más amplia. Así, simultáneamente al análisis cuantitativo, se ha estimado el contenido en Mg de las calcitas, a partir del refinamiento de los parámetros de la celdilla unidad (Bischoff *et al.*, 1983). La estrategia seguida para la realización de dicho cálculo ha sido descrita previamente, Fernández-Bastero *et al.*, (1999).

En este estudio, la fracción carbonatada está formada principalmente por fragmentos de bivalvos, gasterópodos, espículas de equinodermos, foraminíferos, algas calcáreas (*Lithothamnium sp.*) y briozoos que mineralógicamente

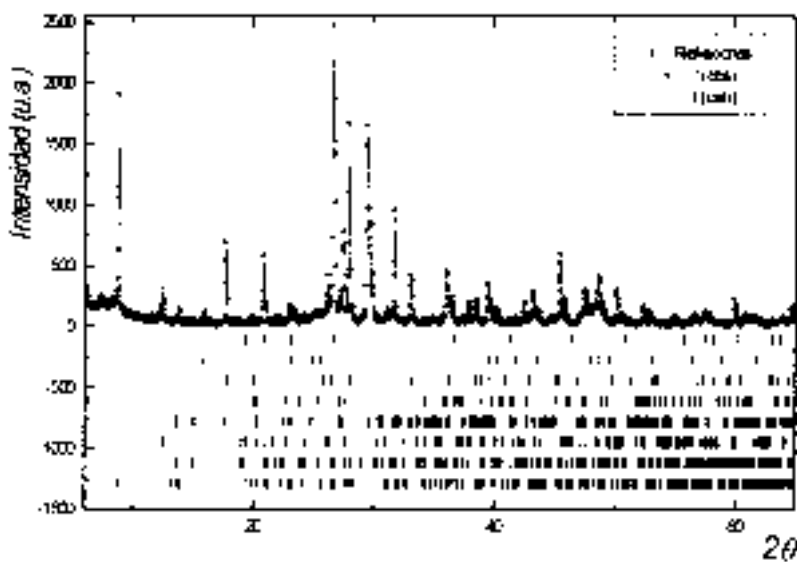


FIG. 2.—Representación gráfica del resultado del análisis de Rietveld. Las cruces representan el patrón de difracción experimental y la línea continua es el patrón calculado. También se muestran las reflexiones de los ocho minerales estudiados.

FIG. 2.—Typical results from the XRD-Rietveld analysis. Crosses represent the experimental diffraction pattern and continuous line the calculated one. The reflection marks, for the eight minerals involved in the deconvolution are also shown.

aportan cantidades variables de calcita, aragonito y calcitas de alto y bajo contenido en Mg. Los constituyentes siliciclásticos mayoritarios son: cuarzo, feldespato-K, plagioclasa, caolinita, moscovita y biotita. La composición general de las plagioclasas depende de las áreas fuente. Cuando proceden de rocas graníticas están en un rango de $Ab_{70}An_{30}$ y si proceden de fuentes metamórficas en un rango entre $Ab_{70}An_{30}$ y $Ab_{20}An_{80}$ (Rubio Navas, 1981).

Consecuentemente, las fases minerales tenidas en cuenta para la realización de los análisis cuantitativos han sido: cuarzo, calcita, calcita magnesiánica, aragonito, caolinita, biotita, moscovita, feldespato-K y plagioclasas. Su abundancia relativa se ha determinado a partir de los factores de escala resultantes del análisis Rietveld (Bish y Post, 1993; Hill, 1983; Post y Bish, 1989). La fiabilidad de los porcentajes en peso calculados para cada una de las fases minerales, en todos los casos, se estimó a partir de los valores de desviación estandar de este parámetro.

Un ejemplo de refinamiento realizado mediante este método para las ocho fases minerales involucradas en el diagrama DRX de una de las muestras analizadas se ha representado en la Figura 2.

Como resultado, ha sido posible la elaboración de mapas específicos de contenido (% en peso) para cada una de las fases minerales presentes en las muestras, tanto de la componente siliciclástica como de la carbonatada (Figura 4). Estos han sido utilizados para comparar la distribución espacial de cada mineral, individualmente considerado, con la pauta global de cada una de las fracciones (siliciclástica y carbonatada) y con la granulometría promedio, obtenida por tamizaje en seco (Fig. 3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La comparación del mapa que representa al conjunto de todos los minerales involucrados en cualquiera de las dos componentes (siliciclástica o carbonatada), con el que representa la granulometría promedio (Figs. 3a y 3b), muestra claramente como la distribución espacial de cada una de ellas está gobernada por factores dinámicos, lo que se traduce en un patrón espacial que, en último término refleja la energía del medio.

Sin embargo, cuando se relaciona la abundancia (% en peso) de cada uno de los minerales considerados individualmente (Fig. 4), con su distribución en las diferentes granulometrías, se observan dos hechos significativos: en primer lugar, la existencia de una contribución específica de cada mineral, al valor de la granulometría promedio en cada punto, pero además, la presencia de un comportamiento covariante, es decir, no independiente, entre determinados pares de minerales. Esto se manifiesta en la tendencia a distribuir la cantidad porcentual de cada uno de ellos en granulometrías opuestas de una forma no aleatoria.

Una posible explicación de este hecho puede ser asociada a la presencia de mecanismos intermedios de tipo químico que, vía procesos de disolución-re-

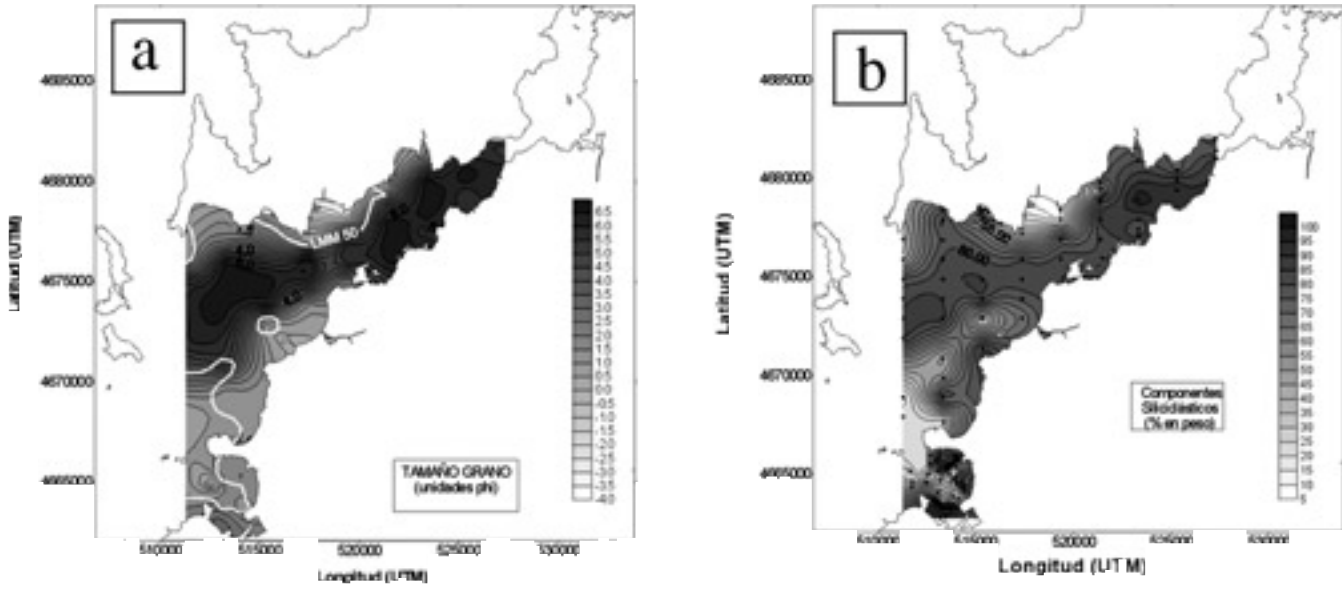


FIG. 3.—Mapas promedio representando la distribución espacial de (a) El tamaño medio de grano (unidades phi). (b) El conjunto de la fracción siliciclástica

FIG. 3.—The average patterns, showing the space-distribution for (a) The average granulometry (phi-scale). (b) The whole siliciclastic fraction.

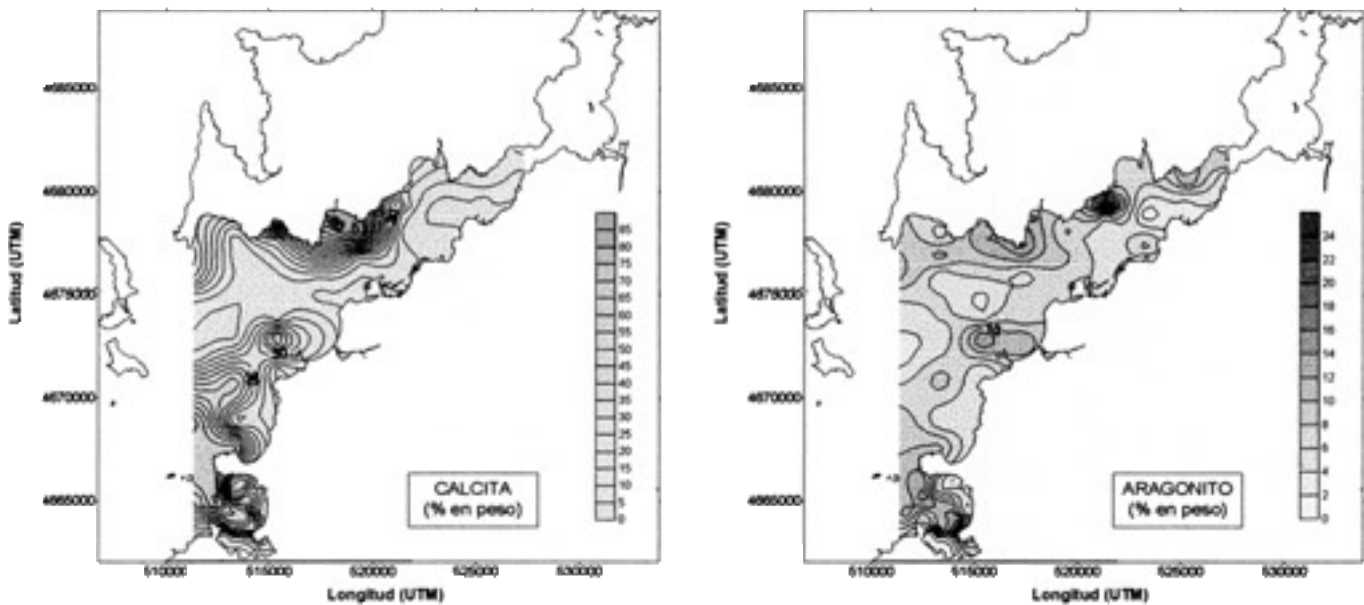
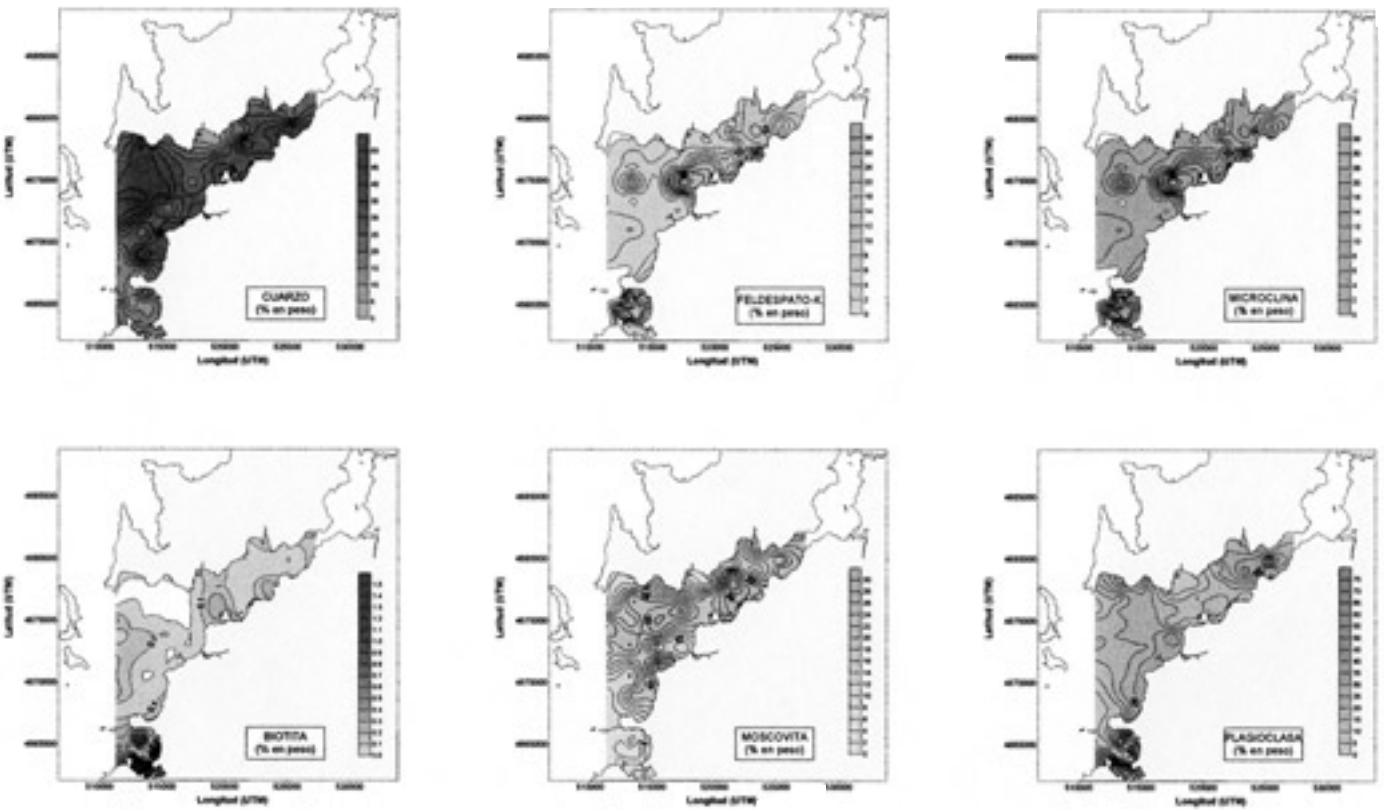


FIG. 4.—Mapas específicos mostrando la distribución espacial de (a) Los minerales incluidos en la fracción carbonatada. (b) Los minerales incluidos en la fracción siliciclástica.

FIG. 4.—Single mineral maps showing the space-distribution of (a) The minerals involved in the carbonatic fraction. (b) The minerals involved in the siliclastic fraction.



cristalización mediados por el agua del mar, modifican los tamaños de grano y dan lugar en el tiempo una dispersión opuesta para el porcentaje de cada uno de ellos, en función de la granulometría.

Partiendo de esta observación se ha analizado de manera detallada el comportamiento entre grupos de minerales de ambas fracciones, asociados desde el punto de vista geoquímico, por la presencia de un catión común. En concreto se han considerado dos situaciones diferentes: la primera refleja el proceso de acoplamiento entre dos minerales en competencia por el Ca^{2+} , como es el caso de las plagioclasas cálcicas y los carbonatos. En la segunda se analizan, de modo particular, las relaciones de distribución entre los distintos polimorfos del carbonato cálcico (calcita, aragonito), y tanto las calcitas magnesianas (HMC), como de bajo contenido en Mg (LMC), con la biotita, como principal fuente modificadora de la relación Mg/Ca en el agua del mar.

LA ALBITIZACIÓN DE LAS PLAGIOCLASAS: UN MECANISMO QUÍMICO DE GRANOSELECCIÓN A LARGO PLAZO.

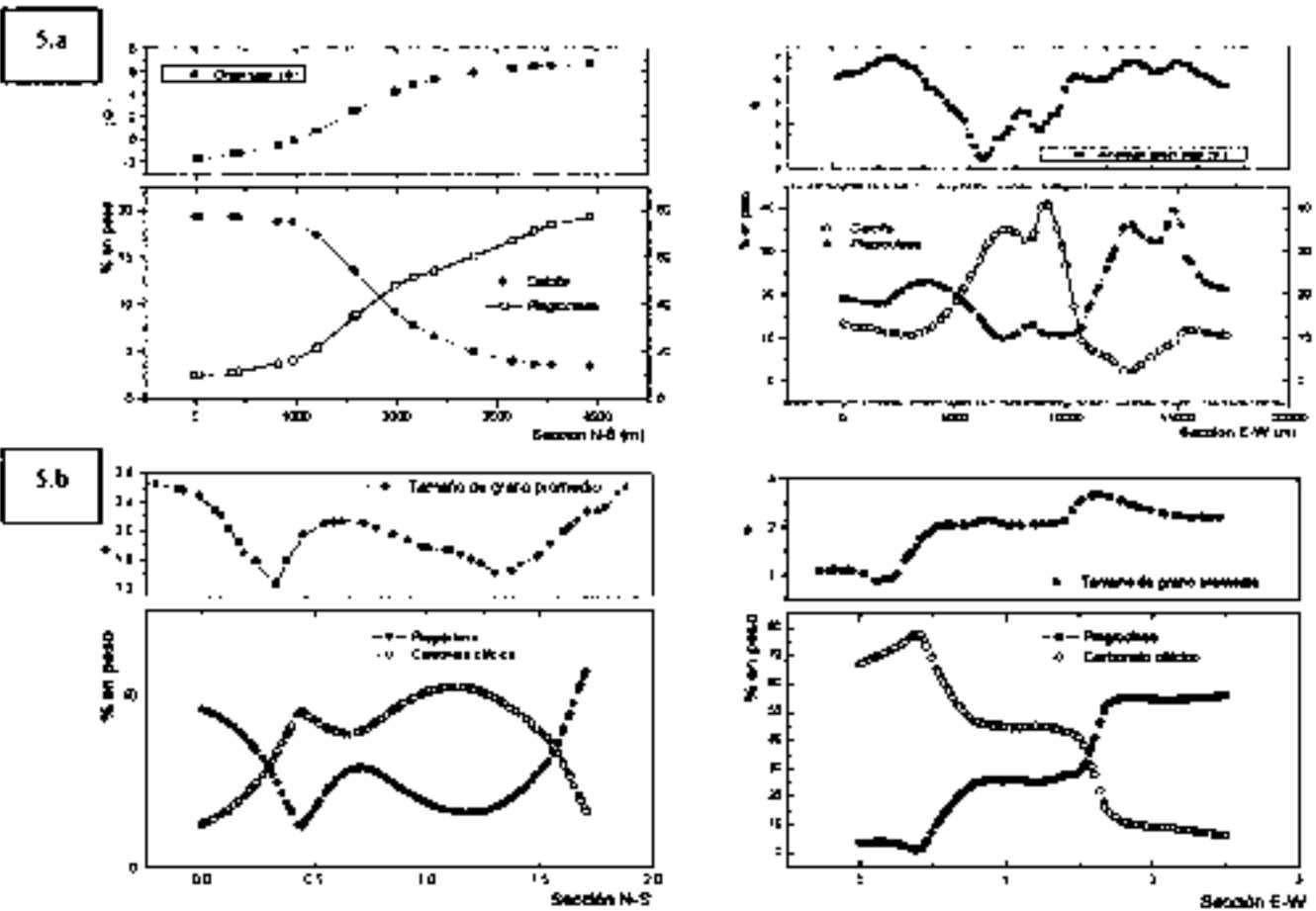
En las figuras 5a y 5b, se representan los perfiles del contenido en plagioclasa vs. carbonato cálcico, a lo largo de secciones longitudinales y transversales tanto en la ría de Vigo como en la bahía de Baiona. En la parte superior de las figuras se han incluido los valores de la granulometría promedio en la sección considerada. Como se observa, en todos los casos, el contenido porcentual entre ambos minerales a lo largo de la sección considerada, sigue pautas opuestas, reproduciendo cada una de ellas, de forma prácticamente especular el contenido de la otra. Cuando ambas curvas se comparan con la gráfica superior se observa, además, como la relación de abundancia de uno u otro mineral se adapta, bien en sentido directo, bien en sentido inverso a las inflexiones de la curva granulométrica. Es importante resaltar que los resultados mostrados en ambas curvas proceden de técnicas diferentes (DRX y Granulometría) y aplicados a muestras distintas.

Si buscamos una similitud de comportamiento para otros minerales vemos que no existe, aún cuando estos presenten un comportamiento hidrodinámico similar al de las plagioclasas, como es el caso de la microclina.

Una explicación de este hecho ha sido realizada a partir del siguiente modelo del tipo *fuentes-sumidero* que tiene en cuenta la competencia entre mecanismos de disolución-selectiva de minerales que liberan Ca^{2+} al agua del mar y la captación de este catión por organismos calcáreos.

FIG. 5.—Distribución de la granulometría promedio (curva superior) y perfil de variación del contenido (% en peso) para plagioclasa y carbonato cálcico, a lo largo de secciones longitudinales y transversales en (a) ría de Vigo, (b) bahía de Baiona.

FIG. 5.—Mean grain-size distribution (upper curve) and profile-lines for the relative plagioclase-calcium carbonate amounts (wt %) through the length and cross sections in (a) ría de Vigo, (b) Baiona bay.



El modelo se basa en la interacción de tres reservorios principales. Por una parte, la formación de organismos carbonatados (*sumidero*), durante periodos de alta productividad (p. ej. durante periodos de *upwelling*), da lugar a la captación de Ca^{2+} en el agua de mar, haciendo que disminuya el contenido promedio como resultado de los procesos de biomineralización. Con objeto de mantener los valores de equilibrio, puede tener lugar la disolución de minerales que involucran Ca^{2+} en su estructura, esencialmente sedimentos carbonatados y plagioclasas-Ca (*fuentes*). Este proceso ocurre de forma competitiva entre ambas fases y está determinado por la interacción de varios parámetros como son: sus respectivas solubilidades, las velocidades de disolución, los mecanismos involucrados (difusión, reacción superficial) y la diferencia de tamaños de grano.

Las solubilidades de ambos minerales difieren en un valor aproximado de dos órdenes de magnitud (a pH=8), (Berner, 1981). La velocidad de disolución (R_d) para fases minerales en solución puede ser expresada, de forma general, (Ramseyer *et al.*, 1992) como:

$$R_d = K S (W - 1)^n$$

(K = cte. de disolución; S=superficie específica de los granos minerales; W=sobresaturación relativa).

Los valores de K a pH neutro para la oligoclasa y calcita son $10^{-13} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Blum y Stillings, 1995) y $10^{-7} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Chou *et al.*, 1989).

En ambos casos el valor de R_d es dependiente del tamaño de grano, siguiendo para los carbonatos una pauta proporcional a 1/tamaño, con n igual a 4.5 (Keir, 1980).

De este modo pueden considerarse dos situaciones. Para granulometrías grandes, con cristales de carbonato mayores que las plagioclasas, estos tenderán a disolverse más lentamente, respecto a las plagioclasas que en granulometrías pequeñas. En el tiempo, como resultado del transporte hidrodinámico, este mecanismo dará lugar a que la mayoría de plagioclasas tienda a acumularse en las zonas donde el tamaño promedio es pequeño y los carbonatos en las regiones con granulometría elevada.

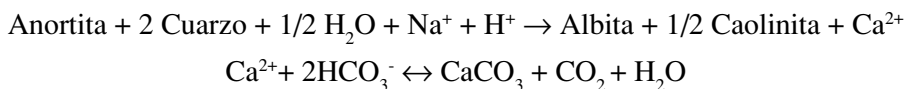
Es importante señalar que con este mecanismo no se pretende representar un tipo de mezcla *in situ*, asociado a un lugar particular, sino un proceso que lleva a la generación de patrones espaciales característicos para la distribución de ambos minerales en sedimentos, solo a largo plazo. De tal forma que la extensión cuantitativa del proceso y su eficacia en la redistribución de ambos materiales en lugares asociados a granulometrías opuestas, se verá tanto más favorecida cuanto mayor sea la tasa de materiales removilizados. Así, la ocurrencia esporádica de acontecimientos dinámicos de alta energía (p. ej. tormentas) favorecerá el proceso de mezcla en condiciones alejadas del equilibrio —hidrodinámico y químico— tanto para las cantidades, como para la relación de tamaños de ambas fases minerales y por tanto comenzarán de nuevo, procesos de disolución con velocidades relativas entre plagioclasas cálcicas y carbonatos determinadas por la distribución puntual de tamaños de grano.

Consecuentemente, los procesos de disolución selectiva, pueden ser considerados como un mecanismo químico, generador de granulometrías intermedias que, después de períodos de tiempo largos, mediante la redistribución espacial por factores hidrodinámicos, en función de los tamaños de grano, se manifiesta dando lugar a patrones sedimentarios característicos a la escala mesoscópica y que implican, en el caso de la plagioclasa cálcica y los carbonatos, un contenido porcentual inverso entre ambos, controlado por la curva de distribución granulométrica.

Este modelo permite explicar la distribución de tipo opuesto observada en los patrones de abundancia mineralógica entre plagioclasas y carbonatos y su relación con la granulometría (Figs. 5a y 5b), que pueden ser asociados a un comportamiento acoplado entre ambos minerales, regulado por la captación selectiva del Ca^{2+} desde uno u otro, por el agua del mar. Es por ello que los restantes minerales siliciclásticos siguen unos patrones marcadamente anisótropos probablemente asociados a diferencias litológicas en las áreas fuente, o a selección por tamaño de grano o incluso a las reacciones químicas entre los minerales de formación primaria y secundaria dentro de la propia fracción siliciclástica (es el caso de los feldespatos y la caolinita). El hecho de encontrar un comportamiento tan diferente, se justifica teniendo en cuenta que estos minerales no están relacionados con la generación de carbonatos.

Con el fin de corroborar la existencia real de los procesos de disolución en el área estudiada, se ha analizado la morfología mediante MEB y se han realizado microanálisis (EDS) en plagioclasas-Ca, (Fig. 6). El análisis EDS evidencia marcadas diferencias composicionales entre la región interna y la superficie del mineral, la cantidad de Ca disminuye de un 16 % en peso en la primera, a un 1 % en peso en la superficie. Este hecho sugiere que puede estar actuando un mecanismo de disolución incongruente, es decir se disuelve Ca a una determinada velocidad, que depende de los procesos que actúan en el balance general de cationes en el agua del mar y de la tasa de formación de los minerales secundarios.

La cinética del proceso de transformación se ha modelizado empleando el programa geoquímico EQ3/6 (Wolery, 1992). Se ha partido de una composición promedio del agua del mar y se han analizado, a lo largo de períodos de tiempo significativos, los procesos de disolución-precipitación entre carbonatos y plagioclasas durante la progresiva albitización de la anortita, según las reacciones:



Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7, para una plagioclasa-Ca de pequeño tamaño, que se transforma en albita a lo largo de 1200 años. Ello da lugar a un incremento continuado del contenido en Ca^{2+} en el agua del mar, como variable conductora del proceso, a partir de la formación de albita, y de la disolución de sedimentos carbonatados, que finalmente es equilibrado, me-

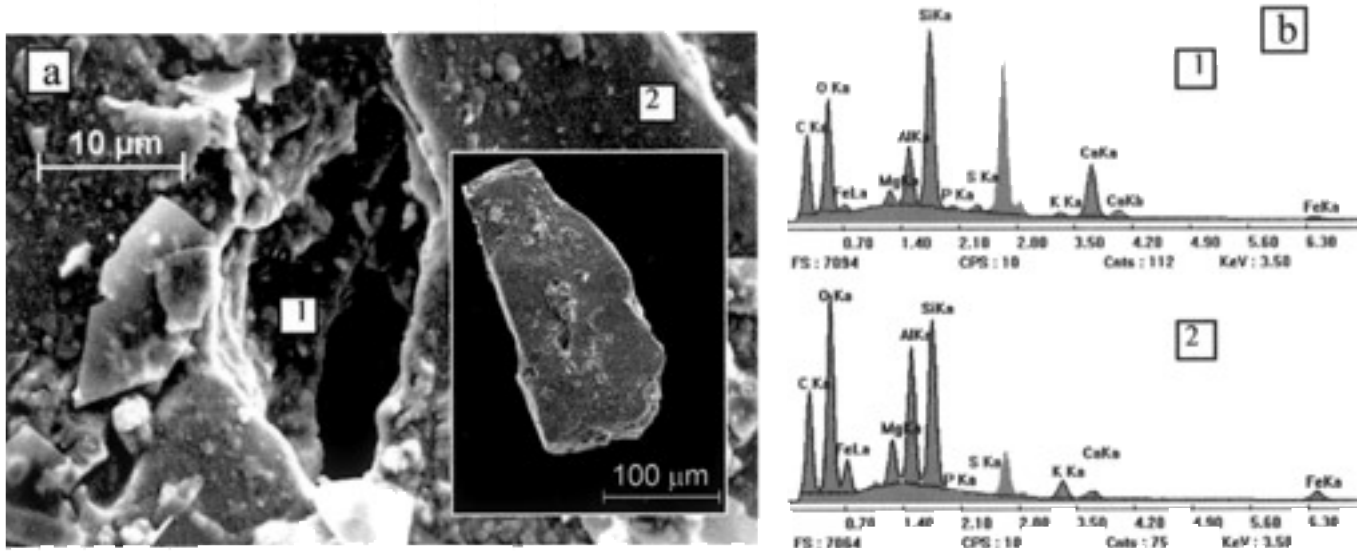


FIG. 6.—(a) Fotografías de SEM en las que se manifiestan los procesos de disolución en plagioclasas-Ca. (b) Microanálisis de EDS en la región interna (1) y la superficie del mineral (2).

FIG. 6.—(a) SEM micrographs showing dissolution processes in Ca-plagioclases. (b) EDX analysis shows a marked compositional difference between the internal region (1) and the mineral surface (2).

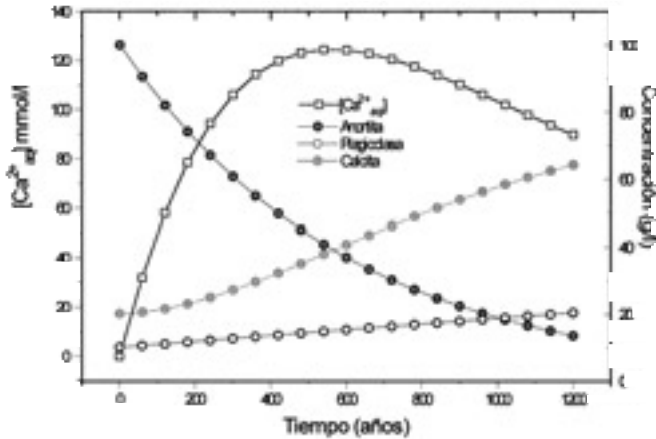


FIG. 7.—Modelo basado en cálculos de solubilidad-especiación mostrando el incremento relativo en calcita y albita, inducido por la disolución de la anortita. Los cálculos se hicieron para un período de tiempo de 1200 años.

FIG. 7.—Solubility-speciation plot, showing the relative increase on calcite and albite induced by the anorthite dissolution: calculations were made for a time period of 1200 years.

diante un aumento en el porcentaje de carbonatos precipitados. En el caso real, este factor de equilibrio vendría, sin duda, asociado a la cantidad de carbonato retirado del agua del mar en periodos de alta productividad a través de los mecanismos de biomineralización involucrados en la formación de organismos calcáreos.

PROCESOS DE DISOLUCIÓN-CRISTALIZACIÓN A CORTO PLAZO: INTERACCIONES LOCALES ENTRE CARBONATOS Y BIOTITA.

Junto al anterior proceso de mezcla a largo plazo, se han analizado las variaciones locales entre el contenido relativo de cada una de las modificaciones estructurales de los carbonatos y de la biotita.

El estudio se ha particularizado a la bahía de Baiona y se ha realizado a lo largo de la isolínea (que denominaremos LMM) asociada a un contenido del 50% de minerales de ambas fracciones y donde, por tanto, las interacciones pueden ser máximas (Figura 8).

De la observación de los mapas se deduce, en primer lugar, una distribución espacial anisótropa, a lo largo de la línea LMM, para cada uno de los polimorfos del CaCO_3 , (calcita y aragonito), que presentan diferentes contenidos en % en peso. En segundo lugar, si comparamos la distribución de biotita a lo largo de la LMM (Fig. 9a), observamos una correlación inversa entre los máximos de biotita y las distribuciones de calcita, calcita magnesiana (HMC) y aragonito.

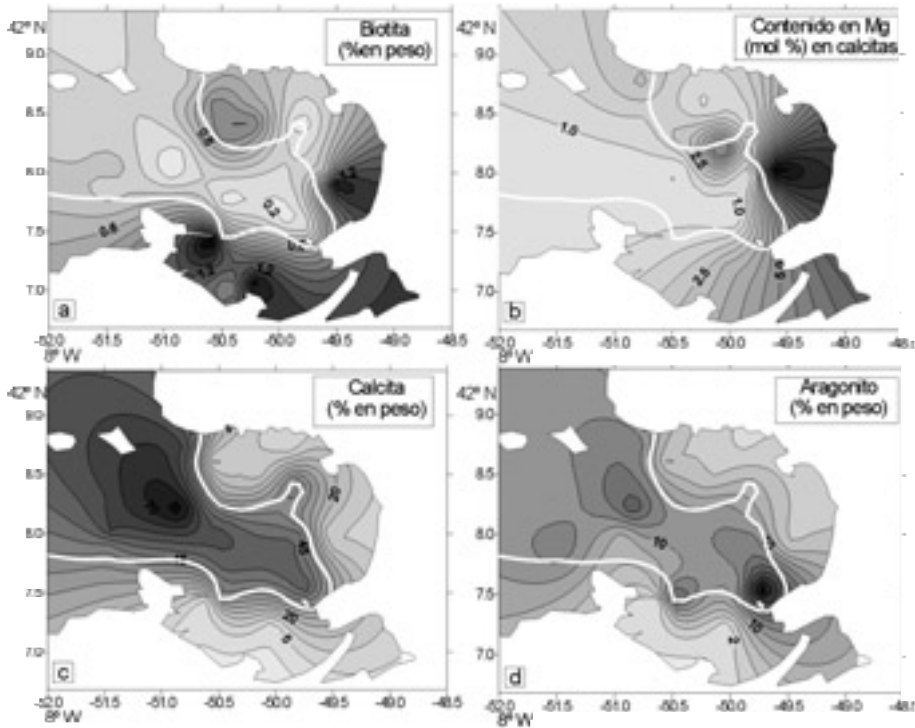


FIG. 8.—Mapas de distribución espacial de los polimorfos de carbonato cálcico, CM y de la biotita en la bahía de Baiona.

FIG. 8.—Single-mineral patterns for calcium carbonate polymorphs and MC and biotite in the Baiona bay.

Las zonas con máximas concentraciones de biotita coinciden con mínimos de calcita y con un incremento en el contenido de aragonito. Sin embargo, en aquellas áreas donde los valores de concentración de biotita son intermedios, se favorece la formación de calcita magnesiana. Observamos, además, que la calcita se comporta de forma opuesta al aragonito y a la biotita. Además, el contenido en Mg de la calcita aumenta a medida que disminuyen las cantidades totales de calcita, de acuerdo con la mayor solubilidad de las calcitas magnesianas.

Es bien conocido que, a través de la alteración química, la biotita es una de las principales fuentes de aporte de Mg al agua del mar, y por tanto puede jugar un papel importante en procesos tales como la nucleación de carbonatos, ya que el Mg^{2+} es un fuerte inhibidor de la precipitación de calcita a partir del agua del mar, pero no influye en la precipitación de aragonito (Tucker, 1990). Los iones Mg^{2+} se incorporan preferentemente en la red estructural de la calcita, pero el menor tamaño de éstos respecto a los iones Ca^{2+} , supone una mayor superficie de carga y por tanto la esfera de hidratación también es mayor (Reeder, 1983;

Fernández-Díaz *et al.*, 1996). Consecuentemente, la solubilidad de la calcita aumenta cuando se incrementa su contenido en Mg^{2+} , siendo la solubilidad de la calcita magnesiana (12% moles $MgCO_3$), similar a la del aragonito (Fig. 9b).

Las fluctuaciones locales en el contenido en calcita, aragonito y calcita magnesiana de la figura 9a, a lo largo de la LMM, pueden ser relacionadas con la variación del porcentaje en biotita a lo largo de esa misma línea y el aumen-

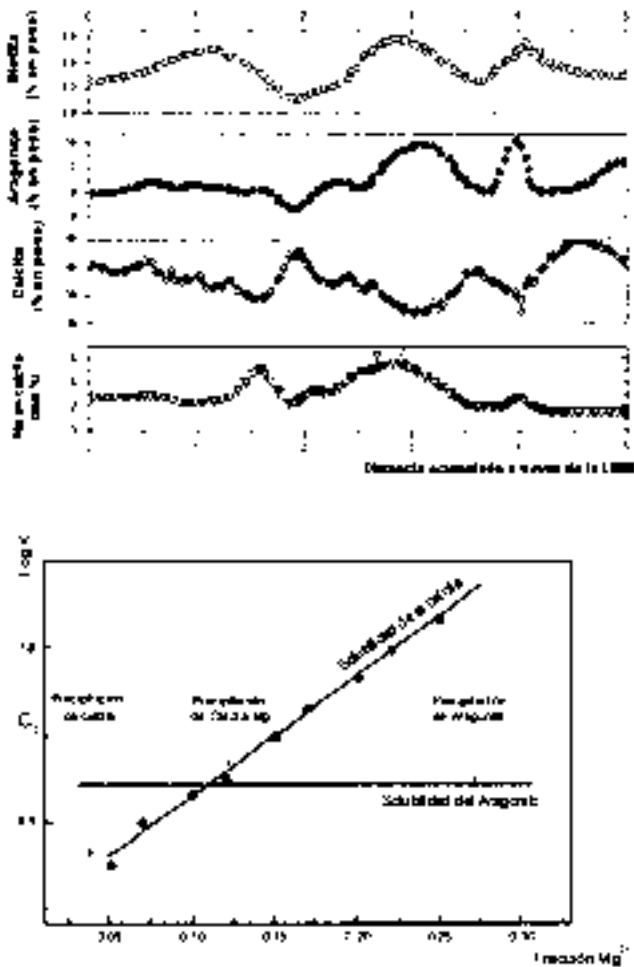


FIG. 9.—(a) Perfiles de las relaciones entre biotita, aragonito, calcita y HMC a lo largo de la LMM. (b) Precipitación selectiva en carbonatos en función de la solubilidad y el contenido en Mg^{2+} .
 FIG. 9.—(a) Profile-lines with interactions between biotite, aragonite, calcite and HMC through the MML. (b) Phase diagram showing the selective precipitation in carbonates as a function of the solubility vs. Mg^{2+} content.

to local de la relación Mg^{2+} disuelto en el agua del mar, ya que el potencial conductor para la precipitación selectiva de aragonito es la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . Un argumento adicional que apoya el planteamiento anterior, se obtiene al considerar los resultados obtenidos en experimentos de laboratorio (Malmström *et al.*, 1997) sobre la velocidad de disolución de la biotita. Estos valores son del orden de 10^{-16} mol Mg/m^2 s. Si se supone que se liberan 0,16 moles de Mg por cada mol de bicarbonato, a partir del diagrama de solubilidad propuesto por Morse y Mackenzie (1990) (Fig. 9b), los valores anteriores son suficientemente significativos como para promover la precipitación de aragonito, pero además, aún cuando el contenido local en Mg, pudiera ser removido por factores hidrodinámicos, se restablecería rápidamente el valor de equilibrio correspondiente a la cantidad de biotita incluida en el sedimento, ya que, el valor estacionario de la concentración de Mg^{2+} , se vuelve a alcanzar en períodos cortos de tiempo (10 días), después de su eliminación de la solución (Turner *et al.*, 1996).

Esta información es relevante y ayuda a explicar, incluso en ambientes donde hay eventos de alta energía puntuales, como es el caso del área de estudio, la existencia de un control químico que se pone de manifiesto mediante el hecho de que las cantidades de calcita y aragonito se encuentran en un estado casi estacionario. Esto último es un reflejo, a su vez, de las variaciones locales en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} , inducidas por una distribución particular de los sedimentos siliciclásticos que aportan Ca-Mg.

CONCLUSIONES

La elaboración de mapas específicos para la mineralogía asociada a las dos fracciones, siliciclástica y carbonatada nos ha permitido establecer pautas particulares de distribución entre los minerales incluidos en cada una de ellas y compararlas con la distribución general, caracterizada por la granulometría promedio.

Dos situaciones han sido analizadas: una de ellas, la correspondiente a la interacción entre plagioclasas y carbonatos, refleja la presencia de un patrón organizado cuya tendencia a largo plazo se manifiesta en una distribución del contenido porcentual opuesta y controlada por la variación de la granulometría. Este comportamiento puede ser considerado como un *invariante*, específico del mecanismo de mezcla que está asociado a procesos de tipo químico. La condición de invariante se manifiesta claramente al ocurrir en zonas, como la bahía de Baiona y la ría de Vigo, donde la geometría de la distribución, para ambos minerales es muy diferente al estar controlada por distintos regímenes hidrodinámicos.

En segundo lugar, y de forma local, las fluctuaciones en el contenido porcentual de los polimorfos del carbonato cálcico han sido analizadas a través de líneas de máxima mezcla entre minerales siliciclásticos y carbonatados. El resultado indica la existencia de un comportamiento acoplado entre el contenido

relativo de aragonito/calcita/HMC y las zonas ricas en biotita que puede ser asociado a los cambios en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en el agua del mar, como consecuencia de la disolución de la biotita.

A partir del anterior estudio comparativo, entre los patrones de distribución generales y los específicos de cada mineral, podemos concluir que, aún siendo los factores dinámicos los responsables de la distribución final de los sedimentos, los factores químicos inducen relaciones invariantes en el proceso de mezcla entre determinados minerales. Esto ocurre como consecuencia de su control sobre la granulometría, mediante procesos competitivos de disolución-precipitación, que inducen mecanismos de auto-organización, dando lugar a patrones de distribución característicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a los profesores R. Mas y C. Ayora, sus sugerencias y comentarios, que han contribuido a mejorar el trabajo original.

Este es el trabajo n.º 224 del grupo EX1 de la Universidad de Vigo, contribución a los proyectos BTE2000-0877 y REN2000-1102 MAR de la CICYT, y PGIDT00MAR30103PR GIDT00MAR30103PR de la Xunta de Galicia.

REFERENCIAS

- ALEJO, I. (1994): *Estudio dinámico y sedimentario de la Bahía de Bayona*. 263 p., Tesis de la Universidad de Vigo.
- BACCAR, B.M., FRITZ, B., MADÉ, B. (1993): Diagenetic albitization of K-feldspar and plagioclase in sandstone reservoirs: thermodynamic and kinetic modeling. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63 (6): 1100-1109.
- BERNER, R.A. (1971): *Principles of chemical sedimentology*. 240 p., McGraw-Hill, New York.
- BERNER, R.A. (1981): *Kinetics of weathering and diagenesis*. In: A. C. Lasaga y R.J.Kirkpatrick (ed.) *Kinetics of geochemical processes*. Reviews in Mineralogy, 8: 111-134, Mineralogical Society of America, Washington.
- BERNER, R.A., LASAGA, A.C., GARRELS, R.M. (1983): The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 m.a. *American Journal of Science*, 283: 641-683.
- BISCHOFF, W.D., BISHOP, F.C., MACKENZIE, F.T. (1983): Biogenically produced magnesian calcite: inhomogenities in chemical and physical properties, comparison with synthetic phases. *American Mineralogist*: 66, 770-776.
- BISH, D.L., POST, J.E. (1993): Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method: *American Mineralogist*. 78: 932-940.
- FERNÁNDEZ-BASTERO, S., ALEJO, I., NOMBELA, M.A., GARCÍA-GIL, S., FRANCÉS, G., RUBIO, B., PÉREZ-ARLUCEA, M., JIMÉNEZ, R., REY, D., BERNABEU, A., PAZOS, O., GAGO-DUPORT, L., VILAS, F., SANTOS, A. (1999): Chemical factors controlling the steady-state distribution of mixed carbonate-siliciclastic sediments in Baiona Bay (NW Spain). *Boletín del Instituto Español de Oceanografía*, 15 (1-4): 289-302.

- FERNÁNDEZ-DÍAZ, L., PUTNIS, A., PRIETO, M., PUTNIS, C.V. (1996): The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research*, 66(3): 482-491.
- FRANCE-LANORD, C., PERRY, L.A. (1997): Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 390/6: 65-67.
- HILL, R.J. (1995): Data collection strategies: fitting the experiment to the need. In: R.A. Young (ed.) *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. 61-101, Oxford Science Publications.
- KEIR, R. (1988): The dissolution of biogenic calcium carbonate in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 241-254.
- KRAUSKOPF, K.B., BIRD, D.K. (1995): *Introduction to Geochemistry*. 647 p., McGraw-Hill, New York.
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. (1974): *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley-Interscience, New York.
- LASAGA, A.C., KIRKPATRICK, R.J. (1983): The kinetic of geochemical processes. In: A.C. Lasaga, R.J. Kirkpatrick (ed.) *Reviews in Mineralogy*, 8: 396 p., Mineralogical Society of America, Washington.
- MALMSTRÖM, M., BANWART S. (1997): Biotite dissolution at 25 °C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 2779-2799.
- MORSE, J.W., MACKENZIE, F.T., (1990): *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Developments in Sedimentology, 48: 707 p., Elsevier, Amsterdam.
- MOUNT, F. (1984): Mixing of siliclastic and carbonate sediments in shallow shelf environments. *Geology*, 12: 432-435.
- MUMME, W.G., TSAMBOURAKIS, G., MADSEN, I.C., HILL, R.J. (1996): Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method. Part II: Selected sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 66 (1): 132-138.
- ORTOLEVA, P.J. (1994): Self-organization and nonlinear dynamics in sedimentary basins. In: M.L. Coleman, C.D. Curtis, G. Turner (ed.) *Quantifying sedimentary geochemical processes*, 344: 171-179, Oxford University Press.
- PHILLIPS, J.D., (2000): Signatures of divergence and self-organization in soils and weathering profiles. *The Journal of Geology*, 108: 91-102.
- POST, J.E., BISH, D.L. (1989): Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: J.E. Post, D.L. Bish (ed.) *Modern powder diffraction*. Reviews in Mineralogy, 20: 277-308, Mineralogical Society of America, Washington.
- RAMSEYER, K., BOLES, J.R., LICHTNER, P.C. (1992): Mechanism of plagioclase albitization. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62 (3): 349-356.
- REEDER, R.J. (1983): *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Reviews in Mineralogy, 11: 309 p., Mineralogical Society of America, Washington.
- RIETVELD, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallography*, 2: 151-152.
- RIETVELD, H. M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65-71.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., ANNE, M., PANNETIER, J. (1987): *A system for time-resolved data analysis (Powder Diffraction Pattern)*, IIL Internal Report 87R014T (ed.), 127 p., Institut Max Von Laue Paul Langevin, Grenoble.
- RUBIO-NAVAS, J. (1981): *Hoja MAGNA, 223, E. 1:50000*. I.G.M.E., Madrid.
- TUCKER, M.E., WRIGHT, V.P. (1990): *Carbonate Sedimentology*. 482 p., Blackwell, London.

- TURNER, B.F., MURPHY, S.F., BRANTLEY, S.L., WHITE, A.F., BLUM, A.E. (1995): Chemical weathering processes in a tropical rain forest soil, Puerto Rico, *Geological Society of America Annual Meeting. Abstracts with Programs*: 67, p. 235.
- WOLERY, T.J. (1992): EQ3/6, *A software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0)*. 66 p., Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.