

Criterios de grado en la diagenesis y el metamorfismo incipiente.

Fernando Nieto

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-C.S.I.C.
Av. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain

INTRODUCCION

Como sistema teórico, una roca metamórfica se puede considerar constituida por pocos minerales; su número viene determinado por la regla de las fases, su composición es homogénea, es decir presenta equilibrio químico y características texturales ordenadas que responden a procesos genéticos.

En contraposición, un sedimento detrítico presenta gran heterogeneidad de materiales, que se manifiesta en la existencia de un número elevado y variable de minerales con composición heterogénea y ausencia total de equilibrio químico y orden textural. La naturaleza y composición de los minerales componentes puede reflejar conjuntamente una enorme variedad de procesos genéticos, desde los heredados del área fuente hasta las primeras transformaciones tras el depósito.

El conjunto de procesos que transforman un sedimento detrítico en una roca metamórfica ha sido hasta hace poco escasamente estudiado y aun no totalmente comprendido. Las diferencias explícitas o implícitas en los dos primeros párrafos plantean una serie de cuestiones básicas, necesariamente interrelacionadas:

- 1.- La génesis de la esquistosidad.
- 2.- Los mecanismos de transformación mineral.
- 3.- Las reacciones minerales.
- 4.- El paso de la heterogeneidad a la homogeneidad.

Dos problemas básicos han sido determinantes del relativo retraso del estado de conocimientos sobre el tema, en comparación con otros ambientes geológicos:

1.- Problemas metodológicos. Los objetivos de la investigación son similares a los perseguidos en grados más altos de metamorfismo, es decir el reconocimiento de las condiciones físico-químicas, en particular presión y temperatura y su evolución temporal. Sin embargo, el pequeño tamaño de grano, el carácter defectuoso de los minerales y la ausencia de equilibrio impide la aplicación de los criterios petrológicos tradicionales.

2.- Nomenclatura. El carácter transicional y la ausencia de criterios típicamente metamórficos ha provocado el desarrollo de criterios "exóticos", no correlacionados ni entre ellos ni, aún menos, con la presión y temperatura. Por tanto, desde diversos campos del conocimiento geológico se han denominado de forma diferente durante años conceptos absolutamente equivalentes (Fig. 1).

ILLITE 'CRYSTALLINITY'	METAMORPHIC FACIES	FLUID ZONE	COAL RANK (USA)
DIAGENESIS	ZEOLITE	H ₂ O	BITUM. COAL SEMI-ANTHRACITE
ANCHIZONE	PREHNITE - PUMPELLYITE	CH ₄	ANTHRACITE
EPIZONE	PUMPELLYITE - ACTINOLITE	H ₂ O	META-ANTHRACITE
	GREENSCHIST		GRAPHITE

Fig.1- Correlación entre diversos indicadores de grado muy bajo de metamorfismo basada en datos de los Alpes (según Frey, 1986).

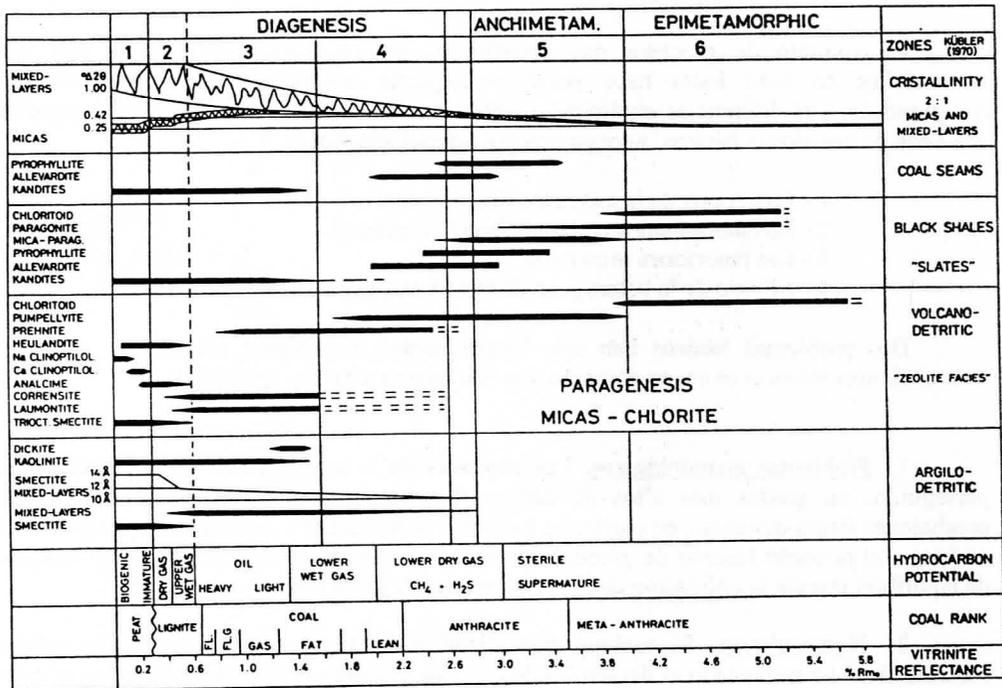


Fig.2- Comparación de diversos indicadores de grado diagenético/metamórfico. El campo correspondiente a la "cristalinidad" de la mica blanca muestra el efecto combinado del sistema esmectita/ilita y la mica detritica (según Kisch, 1987)

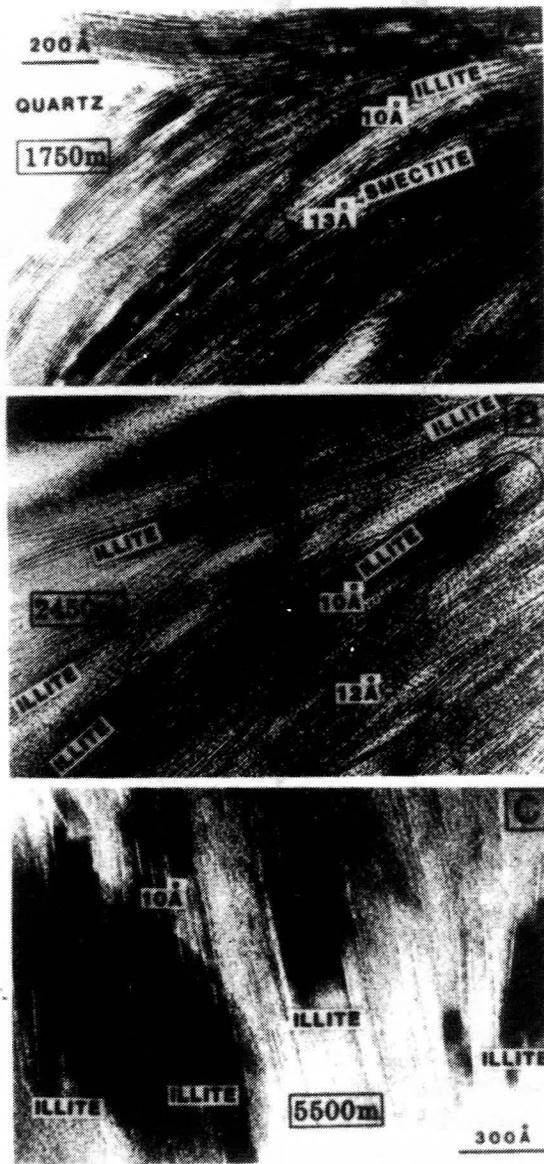


Fig. 3- Imágenes reticulares (TEM) correspondientes a muestras de diversos grados diagenéticos de la Secuencia de la Costa del Golfo de Mejico (Composición de Chamley, 1989 a partir del original de Ahn y Peacor, 1986). La muestra de 1750m. presenta capas de esmectita discontinuas y curvadas con frecuentes dislocaciones de filo (Ver flechas); la de 2450m. paquetes de illita de 5-10nm.de ancho entre capas subparalelas de esmectita y la de 5500m. abundantes paquetes de illita gruesos y subparalelos que localmente se unen para formar otros mas gruesos.

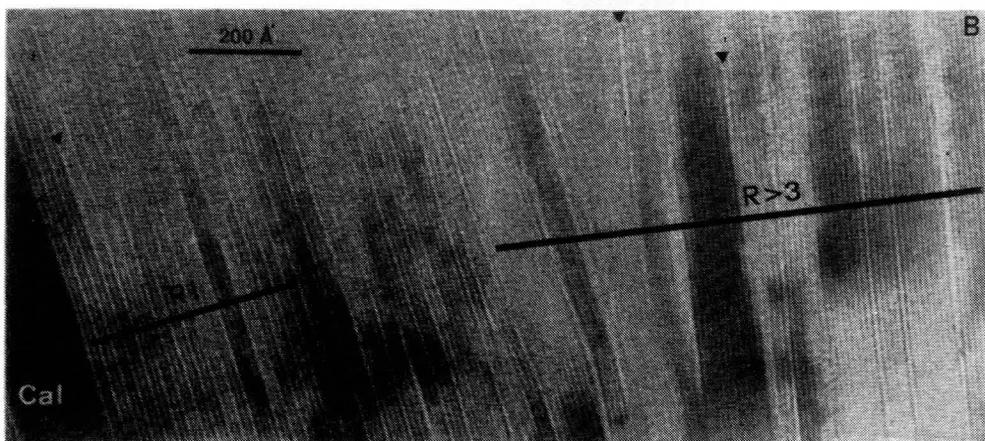


Fig. 4- Interestratificados illita/esmectita de tipo R1 y $R \gg 3$ que coexisten, junto con calcita y clorita (no mostrada en la foto), en un área de pocos cientos de nanómetros (según Nieto et al., 1996).

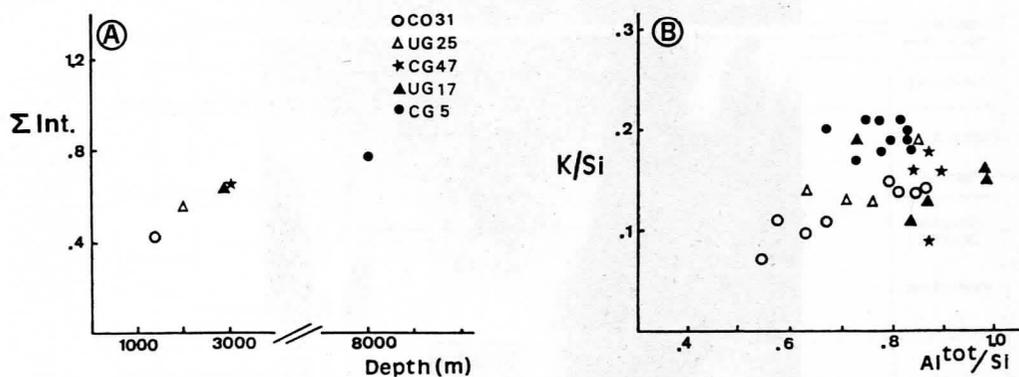


Fig. 5- A) Incremento progresivo con la profundidad del contenido medio en cationes interlaminares, que evoluciona hacia el valor teórico de 1, característico de una mica madura (muestras de la Cuenca Vasco-Cantabrica). B) Dispersion de la composición química obtenida en los diversos microanálisis de las mismas muestras. Es producto tanto de su heterogeneidad química como de la inclusion en las áreas analizadas de diversas proporciones de los varios tipos de interestratificados coexistentes a nivel de muestra (Ver Fig. 4) (según Nieto et al., 1996).

El desarrollo de métodos progresivamente más resolutivos como las imágenes de electrones retrodifundidos en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y las imágenes reticulares y microanálisis en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) han permitido avanzar notablemente en el punto 1, aunque sigue siendo un obstáculo insalvable para aquellos métodos que exigen en su aplicación la separación mineral.

Las reuniones internacionales de Bristol (1984) y Manchester (1990), promovidas por el IGCP 294, y la publicación de la monografía de Frey (1987) han permitido clarificar las cuestiones relacionadas con el punto 2 y establecer una correlación general entre los distintos criterios manejados con anterioridad (Fig. 2). Merece especial mención la recomendación de Kisch (1987) de mantener la nomenclatura en orden: cada término debe utilizarse sólo para designar un grado que haya sido determinado mediante el criterio específico correspondiente a dicho término. Así Kisch (1987) propone el término "metamorfismo (regional) incipiente" para designar un grado que incluya la anquizona (cristalinidad de la illita), la facies prehnita-pumpellitita (rocas básicas) y la antracita (reflectividad de la vitrinita).

A continuación se comentan tres de los criterios que más profusamente se han utilizado para el establecimiento del grado diagenético/metamórfico en materiales clásticos: el sistema esmectita/illita, la cristalinidad de la illita y el politipo de la mica dioctaédrica potásica.

LA EVOLUCIÓN ESMECTITA-ILITA VÍA INTERESTRATIFICADOS

El esquema tradicionalmente admitido establece una evolución progresiva de esmectita(S) a illita(I) a través de interestratificados (I/S) progresivamente más ricos en illita y más ordenados

La existencia real de los interestratificados en dicha evolución fue puesta en duda por Nadeau *et al.* (1985) que los atribuyó a un artefacto en el modo de preparación de muestras para rayos X. Según su "teoría de la difracción interpartícula" las falsas capas de esmectita de los interestratificados son en realidad H₂O e iones atrapados entre las "partículas elementales" de illita, que serían progresivamente más gruesas con el avance de la diagénesis. Aunque la existencia real de los interestratificados en la diagénesis está hoy día demostrada por imágenes reticulares de TEM, la teoría de la difracción interpartícula ha creado una escuela de notables seguidores, que se mantienen fieles a la misma, negando la validez de los métodos que no la asumen como cierta.

Dicha polémica se suele relacionar con la de la naturaleza de la transformación, es decir, capa a capa (Bethke y Altaner, 1986) vs. disolución/neoformación (Yau *et al.*, 1987). No obstante, es importante destacar que ambas cuestiones polémicas no son equivalentes pues es posible una transformación por disolución y neoformación con los interestratificados I/S como fase intermedia (Peacor, 1992).

Ambas polémicas se han visto notablemente complicadas por la dificultad en el reconocimiento de los interestratificados I/S en imágenes reticulares de TEM. Guthrie y Veblen (1989) demostraron mediante simulación de imágenes que las capas de esmectita y las de illita solo se pueden distinguir en imágenes reticulares tomadas en condiciones de trabajo no estandar (sobrefoco = 50-100 nm.). Ello explica que los interestratificados estén ausentes en las fotografías publicadas en los primeros trabajos con TEM sobre la evolución

esmeclita-ilita (p. ej. Ahn y Peacor, 1986). Dichas imágenes demostraron la génesis de paquetes delgados de ilita (en realidad I/S) que heredan la orientación variable de las capas curvadas de esmeclita (Fig. 3). Con el avance de la diagénesis tales paquetes se hacen cada vez más grandes y abundantes hasta su coalescencia.

Aunque la diferenciación entre las capas de ilita y esmeclita en imágenes reticulares sigue siendo muy difícil, y en la mayoría de los casos cuestión de suerte, ya existen en bibliografía algunas imágenes de interstratificados en la diagénesis (Lindgreen y Hansen, 1991; Nieto *et al.* 1996). Estos últimos autores han demostrado la coexistencia en pocas decenas de nanómetros de clorita, calcita y dos I/S termodinámicamente incompatibles: un R1 con 50% de capas de ilita y un $R \gg 3$ con más del 90% de ilita (Fig. 4). Los análisis mediante microscopía electrónica analítica (AEM) de dichas áreas muestran gran heterogeneidad (Fig. 5B), motivada en parte por la proporción variable de los distintos tipos de I/S incluida en el área analizada y en parte por la propia heterogeneidad de los mismos. La coexistencia de I/S termodinámicamente incompatibles y su falta de equilibrio químico demuestra que la evolución esmeclita-ilita es un proceso gobernado por la regla de Ostwald (Morse y Casey, 1988) en el que las distintas fases se aproximan al equilibrio a través de escalones progresivamente menos heterogéneos (Fig. 5B) y más cercanos a la fase estable final, en este caso una mica dioctaédrica con Σ interlaminares ≈ 1 (Fig. 5A).

EL INDICE DE "CRISTALINIDAD" DE LA MICA BLANCA

Este parámetro (en adelante IC) se ha usado ampliamente para cuantificar el grado diagenético/metamórfico en pizarras que no superan la isograda de la biotita. A pesar de sus numerosos problemas, que se comentan a continuación y de su simplicidad, sorprendentemente ha dado resultado en numerosas regiones geológicas y ha mostrado una alta correlación con otros parámetros independientes (Kisch, 1987).

Un problema básico en su utilización, particularmente en la diagénesis, es el efecto inevitable de la mica detrítica. La misma está presente de forma casi general en cualquier sedimento clástico y puede sobrevivir a la evolución diagenética/metamórfica hasta bien entrado el grado medio. Tradicionalmente se ha obviado el problema trabajando sobre la fracción $< 2\mu\text{m}$. No obstante las micas detríticas pueden estar presentes con cualquier tamaño (Nieto *et al.*, 1996) y por tanto el IC de la fracción arcilla puede representar en realidad el de la mica del área fuente o una media ponderada entre ésta y la ilita neoformada (Fig. 2). Con el avance del metamorfismo incipiente, ambas micas tienden a reequilibrarse, al menos en los tamaños pequeños, y tal problema se hace progresivamente menor hacia grados más altos. La presencia de mica detrítica en la fracción $< 2\mu\text{m}$ es, en cualquier caso, un problema asimismo en la aplicación de otros parámetros o criterios como b_0 , politipo, composición química, etc.

Un problema en el que se ha avanzado notablemente en su solución está relacionado con aspectos metodológicos. El IC es un parámetro muy sensible a las condiciones de preparación de la muestra (molido o desagregación, separación de la fracción $< 2\mu\text{m}$, tratamientos, preparación del agregado orientado) y registro del diagrama de difracción de rayos X (modelo de difractómetro, tipo y velocidad de registro, constante de tiempo, etc.). Los trozos de roca difundidos como estándares por Kisch y las recomendaciones metodológicas del "IGCP 294 working group" (Kisch, 1991) supusieron un gran avance para hacer equivalentes los límites de la anquizona de diversos laboratorios. No obstante dejaban pendiente la estandarización del proceso de preparación y no permitían comparar directamente medidas realizadas por los diversos grupos de investigación. Más recientemente

Warr y Rice (1994) han difundido entre los laboratorios rocas para que sean preparadas desde el inicio y medido su IC de acuerdo con la metodología local. De esta forma una ecuación determinada para cada laboratorio permite transformar los valores obtenidos en una medida internacional (C.I.S.) y por tanto directamente comparable entre laboratorios. La escala internacional fue propuesta de modo que respetara los límites de la anquizona inicialmente propuestos por Kubler (1968).

Los factores físicos que determinan el IC, tanto predichos por la teoría de la difracción como comprobados empíricamente son: 1) Metodológicos (ya comentados). 2) Presencia de otros minerales cuyos picos se solapen con la reflexión a 1 nm., como mica detrítica, interstratificados I/S, paragonita o interstratificados ilita/paragonita. 3) Defectos cristalinos. 4) Tamaño del dominio cristalino.

El desarrollo del TEM ha permitido visualizar directamente las capas de los filosilicatos (Fig. 3 y 4) y, por tanto, comprobar directamente las predicciones de la teoría de la difracción y aportar nuevos datos para la interpretación del significado físico del IC. El trabajo pionero en este campo fue el estudio por Merriman *et al.* (1990) de tres muestras representativas de diagénesis, anquizona y epizona. Los tamaños medidos por TEM mostraron un aumento progresivo con el grado y una buena correlación, con ligeras discrepancias, con los previstos por la ecuación de Scherrer. El IC se correlaciona mejor con la moda, es decir, con el tamaño mayoritario que con su media.

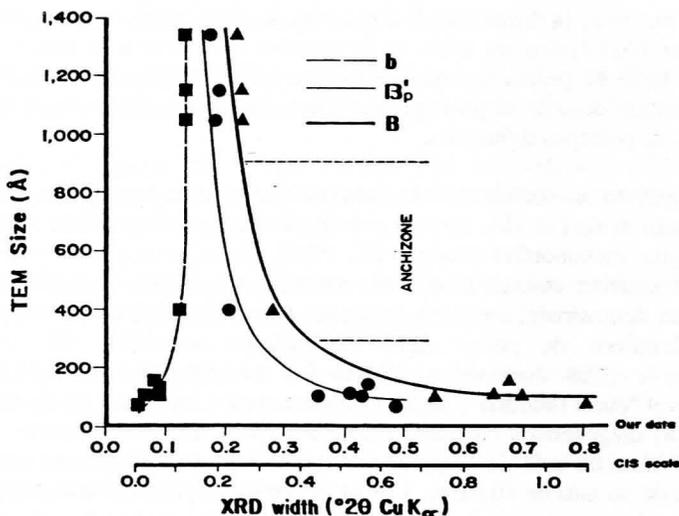


Fig. 6- Tamaño de dominio cristalino, determinado a partir de imágenes reticulares en relación a diversas medidas de ensachamiento obtenidas por difracción de rayos X: b- contribución instrumental, β'_p - anchura experimental debida a la suma de la contribución experiemetal y el tamaño. B- Índice de Kubler (según Nieto y Sanchez Navas., 1994).

Nieto y Sánchez Navas (1994) determinaron curvas que relacionan los tamaños medidos por TEM con el IC, individualizando además los distintos efectos de los defectos y del tamaño de dominio cristalino (Fig. 6). Las curvas obtenidas: 1) Confirmaron las

conclusiones de Merriman *et al.* (1990). 2) Presentan un ajuste hiperbólico, confirmando así la ecuación de Scherrer para un valor de $K=0,83$. 3) Muestran una evolución paralela del número de defectos y el tamaño de dominio cristalino, y 4) Permiten traducir los límites de la anquizona en 90 y 30 nm. de tamaño

La buena correlación del IC con los tamaños y, en menor medida, con los defectos permite considerarlo como un medio eficaz y altamente estadístico de medida de los mismos. No obstante, el tamaño del dominio cristalino depende de múltiples factores distintos de la temperatura, como las actividades de H_2O o K o la permeabilidad de la roca, entre otros; por tanto no puede, en ningún caso, considerarse un geotermómetro.

EL POLITIPO DE LA MICA

El esquema clásico de evolución de los politipos de la mica dioctaédrica potásica, establecido por difracción de polvo, consiste en una evolución desde el $1M_d$ hasta el $2M_1$, siendo el primero característico de la diagénesis y el segundo del metamorfismo. El posible paso intermedio a través del $1M$ fue siempre un aspecto controvertido. Radoslovich (1976) puso de manifiesto que el método de polvo podría ser ineficaz para distinguir entre verdaderos politipos y determinados modelos de maclado. No obstante Frey (1987) sostiene que la medida de la proporción de los distintos politipos es uno de los criterios más eficaces en la evaluación del grado diagenético/metamórfico.

El TEM, mediante la difracción de electrones de áreas seleccionadas, permite conocer el politipo de los filosilicatos en áreas de la muestra inferiores a la micra. Los estudios realizados hasta la fecha ponen de manifiesto una tendencia general de evolución de los politipos en el sentido descrito al principio del apartado, pero es frecuente la coexistencia, a nivel de muestra, de politipos diferentes.

Se ha propuesto un vínculo directo entre las evoluciones respectivas del politipo y la composición, según el cual el $1M_d$ sería el politipo de la ilita, diagenética, y el $2M_1$ el de la moscovita o fengita, metamórfica (Jiang *et al.*, 1992). En tal caso, debido a la diferencia de composición, no podrían considerarse como auténticos politipos. Recientemente Dong y Peacor (1996) han demostrado, mediante imágenes reticulares bidimensionales, la existencia de pequeños dominios de pocas capas de politipo ordenado $2M_1$ en esmectitas, interestratificados e ilitas diagenéticos. Según su interpretación, el politipo realmente presente, a un nivel "cuasi reticular", sería el $2M_1$ para todos los casos. El desorden apreciado en los filosilicatos diagenéticos mediante difracción, tanto de rayos X como de electrones, sería en realidad consecuencia de la presencia casi ubicua de defectos de apilamiento, que separan paquetes de no más de 10 capas. Con el incremento del grado tales paquetes se hacen progresivamente más gruesos con la desaparición gradual del desorden y el politipo $2M_1$ se hace evidente en las micas metamórficas. Las relaciones de estabilidad vs. metaestabilidad de los politipos de la mica son aún una cuestión abierta.

AGRADECIMIENTOS

La presente publicación recoge parte de la experiencia adquirida por el autor durante el desarrollo de los sucesivos proyectos de investigación PB87-0228 y PB92-0961 financiados por la DGICYT y PB96-1383 (DGES) y por el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 0179. Quiero expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros

componentes de tales proyectos. El manuscrito ha sido revisado críticamente por Miguel Ortega Huertas y por Giovanna Giorgetti.

REFERENCIAS

Ahn JH, Peacor DR (1986) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clays Clay Mineral* 34: 165-179

Bethke CM, Altaner SP (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays Clay Mineral* 34: 136-145

Chamley H (1989) *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin

Dong H, Peacor DR (1996) TEM observations of coherent stacking relations in smectite, I/S and illite of shales: evidence for MacEwan crystallites and dominance of 2M1 polytypism. *Clays Clay Mineral* 44: 257-275

Frey M (1986) Very low-grade metamorphism of the Alps- an introduction. *Schweiz Mineral Petrogr Mitt* 66: 13-27

Frey M (1987) Low temperature metamorphism. Blackie, Glasgow

Frey M (1987) Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In: Frey M (ed) *Low temperature metamorphism*. Blackie, Glasgow, pp 9-58

Guthrie GD, Veblen DR (1989) High resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite: computer simulations. *Clays Clay Mineral* 37: 1-11

Jiang WT, Nieto F, Peacor DR (1992) Composition of diagenetic illite as defined by analytical electron microscope analyses: implications for smectite-illite-muscovite transitions. 29th International Geological Congress, Kyoto

Kisch HJ (1987) Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. In: Frey M (ed) *Low temperature metamorphism*. Blackie, Glasgow, pp 227-300

Kisch HJ (1991) Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *J Metam Geol* 9: 665-670

Kubler B (1968) Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull Centre Rech Pau- SNPA* 2: 385-397

Lindgreen H, Hansen PL (1991) Ordering of illite-smectite in Upper Jurassic claystones from the North Sea. *Clay Miner* 26: 105-125

Merriman RJ (1991) Phyllosilicates as indicators of very low-grade metamorphism and diagenesis. *J Metam Geol* 9

Merriman RJ, Roberts B, Peacor DR (1990) A transmission electron microscope study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. *Contrib Mineral Petrol* 106: 27-40

Morse JW, Casey WH (1988) Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. *Amer J Sci* 288: 537-560

Nadeau PH, Wilson J, McHardi W, Tait JM (1985) The conversion of smectite to illite during diagenesis: evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Min Mag* 49: 393-400

Nieto F, Ortega-Huertas M, Peacor D, Arostegui J (1996) Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays Clay Mineral* 44: 304-323

Nieto F, Sánchez-Navas A (1994) A comparative XRD and TEM study of the physical meaning of the white mica "crystallinity" index. *Eur J Mineral* 6: 611-621

Peacor DR (1992) Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. In: Buseck P, Ribbe PH (ed) *Minerals and reactions at the atomic scale: Transmission Electron Microscopy. Reviews in Mineralogy* 27. Min. Soc. Amer., Chelsea, pp 335-380

Radoslovich EW (1976) Micas in macroscopic forms. In: Gieseck JE (ed) *Soil Components*. 2. Springer, Berlin, pp 27-57

Robinson D (1985) Diagenesis and low temperature metamorphism. *Min Mag* 49

Warr LN, Rice AHN (1994) Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *J metamorphic Geol* 12: 141-152

Yau YC, Peacor DR, McDowell SD (1987) Smectite-to-illite reactions in Salton sea shales: A transmission and analytical electron microscopy study. *J Sed Pet* 57: 335-342