

Biom mineralizaciones de Sílice, Dolomita y Sepiolita en Sedimentos de la Cuenca Miocena de Madrid

/ SANTIAGO LEGUEY JIMÉNEZ (1), JAIME CUEVAS RODRÍGUEZ (1,*)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco. C/Francisco Tomás y Valiente, 7. 28049, Madrid (España).

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se han descrito distintos tipos de mineralizaciones en los sedimentos lacustres y fluvio-lacustres del Mioceno de la Cuenca de Madrid relacionados con la actividad de microorganismos: dolomita, magnesita, barita, Fe-óxidos, piritita y chert, mediante la aplicación de diversas técnicas mineralógicas, texturales y análisis geoquímicos (Sanz Montero y col. 2008, 2009). Leguey y col. 2010a, encuentran evidencias indirectas de biom mineralización de sepiolita, relacionadas con la presencia de biomorfos de sílice y de dolomita. La extracción en estos materiales de la fase orgánica soluble en metanol, ha permitido la caracterización de biomarcadores donde predominan derivados de ácidos grasos con $nC < 18$, característicos de la presencia de algas y bacterias en la biomasa original del ambiente lacustre.

La sepiolita y arcillas magnésicas se localizan en la Unidad intermedia de la Cuenca de Madrid asociadas a paleosuelos (Leguey y col., 1989; Alonso Zarza y col., 1992). Sanz y col., 1995 describen tres tipos de facies representativas de la Unidad intermedia: (1) lagos someros (floodplain / mud-flat), donde predominan lutitas con illita y esmectita, (2) paleosuelos con sepiolita-paigorskita, y (3) charcas de desecación con carbonatos (dolomita-calcita). En las charcas se desarrollan, durante los periodos de desecación, "microbial mat" asociados a la actividad de las cianobacterias (Sanz y col., 2006). La distribución de estas facies al E. de Madrid muestran un desplazamiento NE-SW de los niveles lacustres con sepiolita. En la zona de Barajas aparecen tres niveles entre las cotas 520-560 m con espesores > 1 m, mientras que en la zona de Vicálvaro se encuentran cuatro niveles entre los 620-

646 m, donde las capas de sepiolita son más extensas y tienen mayor potencia, alcanzando algunas más de 7 m de sepiolita casi pura. El desplazamiento de los lagos va acompañado en la vertical por un descenso de la salinidad, que se deduce de la composición de los carbonatos, con dolomita y esporádicamente magnesita en el tramo inferior, dolomita en la zona media; y dolomita-calcita en el tramo superior (Leguey y col., 1995). La composición isotópica confirma esta tendencia, con un empobrecimiento relativo en ^{18}O ($\delta^{18}O$: -3-4) medido en dolomitas hacia las cotas superiores (Leguey y col., 2010a). En el Cerro de los Batallones, al S de Madrid, se localizan los niveles más altos de la cuenca en cotas por encima de los 700 m, con intercalaciones de lentejones silíceos de 0,5-1 m de potencia, ricos en materia orgánica. Estos niveles se encuentran recubiertos de calcretas y calizas tableadas lacustres (Leguey y col., 1985). Entre la sepiolita se localizan a veces importantes yacimientos de huesos de mamíferos superiores (herbáceos y canívoros), atrapados en suelos plásticos durante el abrevadero (Morales y col., 2004). En los carbonatos son abundantes restos de conchas de gasterópodos y ostrácodos, y menos frecuentes carofitas y frústulas de diatomeas (Pozo y col., 2004).

La diversidad de microorganismos que viven en estos ambientes expansivos-retractivos, da lugar a interacciones complejas con el entorno. Los restos de biomasa que se depositan en el fondo de los lagos son las fases más resistentes que se mezclan con los lodos arcillosos. Estas asociaciones órgano-minerales sufren importantes transformaciones cuando se concentra y deseca la masa de agua y se genera biomasa adicional con el desarrollo del "microbial-mat", en el que predominan cianobacterias y algas. Esta biomasa es

aprovechada por microorganismos heterótrofos en condiciones anóxicas sub-superficiales. Entre otros procesos, se disuelven los silicatos férricos, y se forman biofilms organosedimentarios donde precipitan nuevos minerales (Decho, 2010). En los márgenes de estas charcas se desarrollan suelos donde se desarrollan coloides orgánicos formados por sustancias húmicas con una elevada reactividad (Theng & Yuan, 2008).

La mineralización de esqueletos (conchas, diatomeas) producida en organismos vivos eucariotas, está "biológicamente controlada" por biomoléculas especializadas (enzimas) que regulan el ordenamiento, tamaño y morfología de los cristales, mientras que la mineralización inducida por microorganismos en los biofilms no implica ordenamiento en la asociación de cristales. La organomineralización puede ser: (1) activa, cuando las reacciones microbianas metabólicas actúan de motor y son responsables de la precipitación (mineralización "biológicamente inducida") o (2) pasiva, cuando la mineralización se produce dentro de una matriz orgánica (exopolímeros extracelulares) por variaciones geoquímicas ambientales (desgasificación, oxidación, desecación, etc.) que favorecen la precipitación y la ubicación mineral, (mineralización "biológicamente-influida") (Weiss & Marin, 2008; Dupraz & Visscher, 2009). El objetivo de esta conferencia se centra en la identificación de restos de biomasa, que en pequeñas cantidades (1-3 %) aparecen en algunos niveles formando biofilms de dolomita, ópalo y sepiolita (Fig.1a, b, c y d), analizando sus características y composición, para determinar su grado de influencia en la precipitación inicial de estos minerales. La reducción de la elevada porosidad de la biomasa durante su degradación, permite la concentración de las fases

palabras clave: Sepiolita, dolomita, Biom mineralización inducida.

key words: Sepiolite, Dolomite, Induced Biom mineralization.

inorgánicas, que recrystalizan en función de su reactividad durante la diagénesis, dando lugar a una amplia diversidad de texturas nano y micrométricas originadas durante el desarrollo de estos procesos.

Dedicaremos especial atención a las texturas relacionadas con la formación de sepiolita, y a la evolución de los biomorfos de sílice y dolomita. La presencia de minerales accesorios entre las fases dominantes, como sulfuros, yeso o barita, contribuyen al reconocimiento de las condiciones geoquímicas existentes durante su formación.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Los materiales estudiados proceden de un sondeo en la zona de Barajas, donde se cortan los tres niveles inferiores con sepiolita anteriormente comentados. La litología del sondeo muestra una repetición cíclica de las tres facies características. Sobre las lutitas marrones y gris verdosas que son dominantes, descansan capas irregulares de de tonos crema con sepiolita de aspecto masivo o laminar, que son fosilizadas por sedimentos carbonatados (dolocretas, margas y lutitas margosas), con texturas nodulares o reticulares.

La composición mineralógica de detalle de estos materiales, obtenida a partir del análisis semi-cuantitativo de las muestras mediante difracción de rayos-X (DRX), aparece en la Fig. 2. La transición en la vertical de estas facies es gradual. Disminuye el contenido en sepiolita a medida que aumenta la dolomita, y decrecen ambos con el predominio de illita y esmectita. Es relevante que la sepiolita casi pura descansa sobre lutitas arenosas ricas en illita en el nivel superior, mientras que en el inferior entre las lutitas y la sepiolita se intercala una fina capa de chert oscuro con una transición hacia la sepiolita donde se reconocen nódulos centimétricos de chert negro.

Se han obtenido datos adicionales como el índice de cristalinidad del cuarzo y los parámetros estructurales de la dolomita mediante el refinamiento por el método RIETVELD. En granos de dolomita se analizaron las desviaciones isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$, además de los contenidos en sílice en función de la relación Ca/Mg. En la sepiolita, yeso, chert y lutitas, se han determinado los elementos traza mediante fluorescencia de rayos X.

La textura de los sedimentos se ha estudiado mediante microscopía óptica de luz polarizada en lámina delgada y

en microscopía electrónica de de barrido (MEB) con análisis de energías dispersivas de rayos-X (EDX). También se han estudiado granos, mediante la separación de la fracción $> 50 \mu\text{m}$ por dispersión en agua y tamizado para la dolomita. Por otro lado, se han obtenido esquiras milimétricas mediante fractura en el chert, para su estudio en un microscopio electrónico de barrido ambiental (FESEM) con análisis de energías dispersivas de rayos-X (EDX). La asociación biomasa-sepiolita se ha estudiado en un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL 100 y 200 FX, y en un microscopio de alta resolución Philips Tecnai 20F FEG, con EDX y el módulo de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) incorporado.

CHERT.

El nivel de chert tiene color morado, con un contacto neto en la base sobre una fina capa laminar de sepiolita. Está compuesto por cuarzo de baja cristalinidad, y no se detecta ópalo CT en los espectros por DRX. La interfase chert-sepiolita muestra diversas formas y grados de recrystalización. Se han observado biomorfos cilíndricos que alcanzan $90 \times 40 \mu\text{m}$ formados exclusivamente por Si y trazas de Al, se distribuyen al azar, y con frecuencia aparecen soldados y parcialmente recrystalizados (Fig. 3a). En la superficie aparecen nanotubos entrecruzados, donde predomina la sílice con cantidades variables de Mg (Fig. 3c). Recubriendo los biomorfos se depositan tapices laminados de nanotubos de composición silíceo, de unas $5 \mu\text{m}$ de largo como máximo por $50\text{-}100 \text{ nm}$ de diámetro, con algunas láminas donde aparecen fibras de sepiolita (Fig 3b, d). En las terminaciones de los nanotubos crecen bolitas de sílice que se agrupan en partículas mayores borrando la laminación. También se aprecian morfologías ovoides de sílice (donuts) de unas $10 \mu\text{m}$ de diámetro que aparecen rodeadas de fibras dispersas de sepiolita ricas en F. En el interior de las morfologías de cuarzo recrystalizado, se detectan diversos elementos traza que se asocian a la presencia de sulfuros de Fe, Cu, Pb, Zn, y As y fosfatos de U.

DOLOMITA Y SEPIOLITA.

En estos niveles se han encontrado biomorfos de dolomita parecidos a los descritos en el chert. Aparecen por encima de éste nivel mezclados con

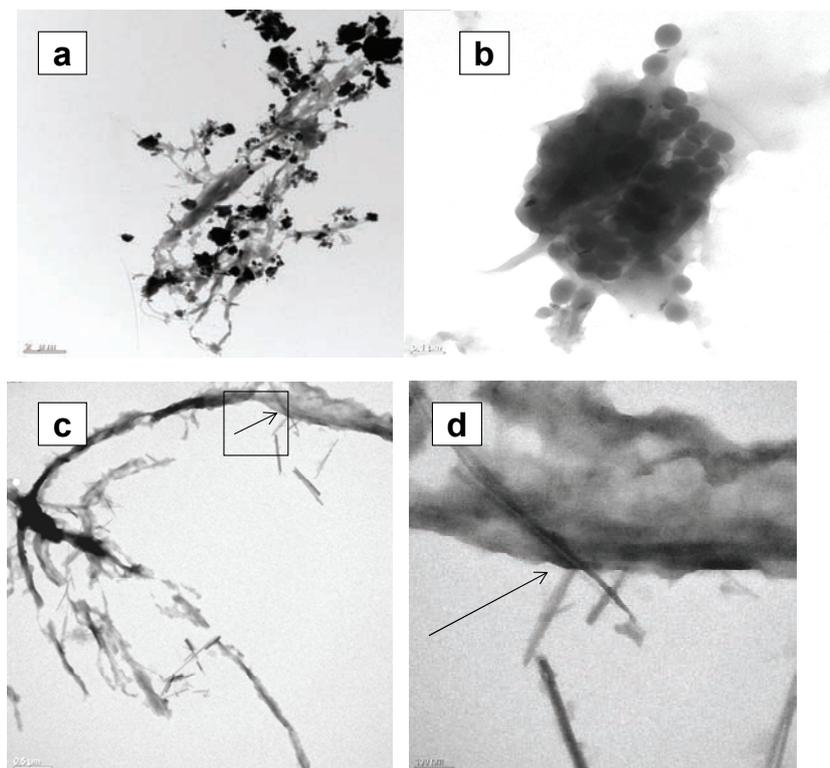


fig.1-Biofilms: (a) dolomita, barra 2µm;(b) ópalo, barra 0.1 µm; (c) y (d) sepiolita, barras 0.5µm y 100nm.

sepiolita. Ambos muestran diferentes texturas en función de la recristalización o disolución de la dolomita. Los agregados de dolomita, normalmente recubiertos por películas finas de sepiolita muestran en su interior texturas residuales ordenadas de cristales submicroscopicos de dolomita, Fig. 4a. Algunos biomorfos de dolomita conservan en el borde rasgos de su estructura interna con dos capas bien definidas, una interior de 3-4 μm de espesor, formada por agregados laminares de dolomita paralelos a los radios, y otra, más externa, discontinua sobre la anterior, formada por varias láminas muy finas de sepiolita, Fig.4b. En estas láminas se reconocen superficies densas de nanotubos con tamaños similares a los depositados en los biomorfos silíceos, y fibras muy finas con bolitas en los extremos. Los nanotubos y las fibras tienen una relación Si/Mg muy parecida a la sepiolita, pero en los nanotubos se conservan restos de carbono orgánico con trazas de Al, Ca y Fe, mientras que en las fibras desaparecen el carbono orgánico y el Fe y se incorporan trazas de F, Fig. 4c.

Cuando recristaliza la matriz de dolomita se forman agregados paralelos, compactos, rodeados de fibras sin orientación preferente de sepiolita, que se adaptan a la superficie de uno o varios agregados, Fig.4d. Los agregados paralelos de dolomita están formados por cristales anhedrales de 1-2 μm de tamaño, aunque en la superficie aparecen cristales individuales con morfologías regulares. Entre los cristales paralelos se encuentran a veces fibras dispersas de sepiolita recristalizada. Cuando la recristalización es avanzada, se reconocen entre los granos de dolomita parcialmente disueltos, nanotubos enriquecidos en sílice.

BIOMASA EN EL NIVEL SUPERIOR.

En la capa de sepiolita del nivel superior son muy frecuentes restos de biomasa mineralizados con morfologías variadas (cilíndricas, aplanadas o filamentosas) que pueden alcanzar hasta 100 μm , y que asociamos a microalgas. En su composición predomina el carbono orgánico con el Si, y en menor cantidad Mg, Fe y Al, Ca, K y Cl, Fig. 5a, b, c. En algunos restos se reconocen capas concéntricas, con fibras gruesas y puntas curvadas similares a los nanotubos (Fig. 5d). Se puede comprobar en las diferentes imágenes

la elevada porosidad y la existencia de grupos con abundantes grietas de desecación, donde se observan texturas laminares con fibras dispersas creciendo en los bordes y a veces agregados globulares de dolomita y cristales de yeso. La presencia de dolomita globular con tamaños muy pequeños y de yeso entre las láminas nos hace pensar que estas estructuras laminares pudieran ser estromatolitos.

BIOMORFOS MIXTOS DE DOLOMITA.

La dolomita que acompaña a la sepiolita en este nivel superior muestra texturas diferentes a las descritas en el nivel inferior. Aparecen biomorfos recristalizados y cementados que forman aglomerados de varios individuos con mayor tamaño de los agregados de dolomita. En la fracción > 50 μm se reconocen entre los agregados, restos de biomasa mineralizados diferentes a los encontrados anteriormente, con morfologías alargadas o arborescentes que alcanzan 300 μm de longitud y 10-20 μm de ancho, y estructuras internas de células eucariotas (Fig. 6a). En su composición predomina el carbono orgánico, acompañado de Ca, Mg y en menor proporción Si, con trazas de Al, K, Fe, Mn, Cu y Zn.

Los restos de algas se degradan y fragmentan en trozos más pequeños.

Sobre ellos aparecen nichos de agregados globulares de dolomita de 1-3 μm de diámetro, producidos por la actividad bacteriana (Fig. 6b). La dolomita biogénica es inestable y los agregados globulares recristalizan recubriendo los restos de las algas, que forman el núcleo de los aglomerados, caracterizados por su heterogeneidad y por el elevado número de huecos. El tamaño de estos biomorfos no es uniforme, rara vez superan los 100 μm , pero parece estar controlado por el tamaño del núcleo (Fig. 6c). Cuando la recristalización es avanzada aparecen algunos granos con el núcleo hueco y la presencia en su interior de fibras de sepiolita.

Las cianobacterias dejan restos silicificados de algas sin degradar (nanotubos), que se incorporan a los biomorfos. Cuando recristalizan se reconocen cristales euhedrales de dolomita parcialmente disueltos con nanotubos incorporados, unas veces aislados en cristales individuales y otras formando haces o enrejados compartidos entre varios cristales (Fig. 6d).

Los nanotubos tienen un diámetro de 50-150 nm, aparecen enriquecidos en sílice. Observándose en los más gruesos agregados autoensamblados de partículas alineadas, similares a las descritas en el chert.

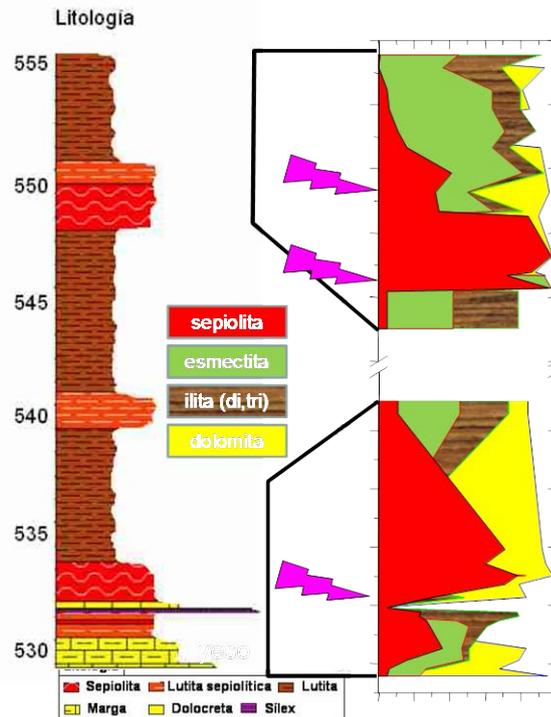


fig 2. Litología y composición mineralógica semi-cuantitativa de las secuencias estudiadas.

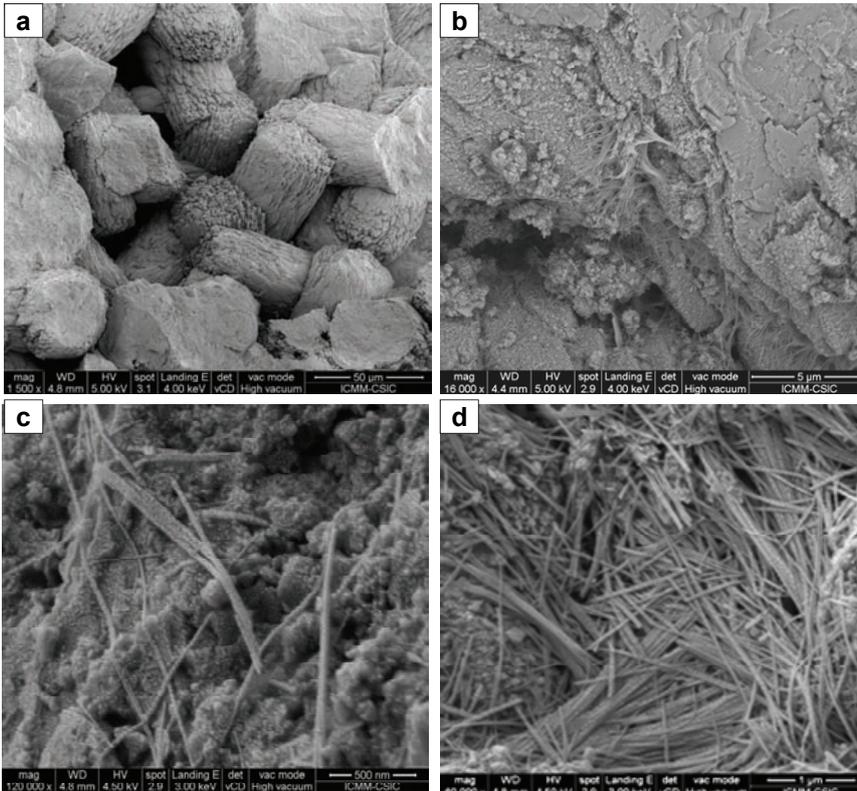


fig 3. (a) Biomorfos silíceos, barra 50 μm ; (b) laminaciones recubriendo biomorfos, barra 5 μm ; (c) Detalle laminaciones con presencia de nanotubos, barra 500 nm; (d) Láminas con sepiolita, barra 1 μm .

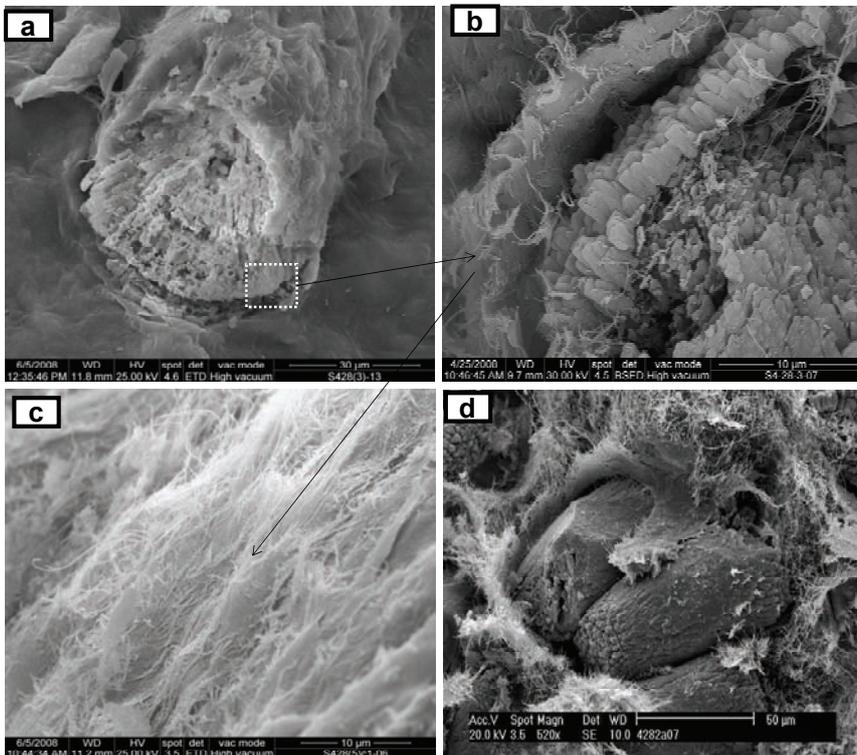


fig.4. (a) Biomorfo de dolomita, barra 30 μm ; (b) Capas externas de dolomita y sepiolita, barra 10 μm ; (c) láminas de sepiolita, barra 10 μm ; (d) agregados de dolomita y fibras de sepiolita reciclizados, barra 50 μm .

RELACIÓN NANOTUBOS-SEPIOLITA

En el TEM se reconocen restos de biomasa con fibras de sepiolita, y formas cónicas individualizadas de unas 2 μm de largo, donde se observan paredes celulares parcialmente rotas en la parte más ancha, y aparece una matriz globular mineralizada en sales solubles (Cl y SO_4) (Fig. 7a y b). También se reconocen formas cónicas parcialmente degradadas con bordes donde aparecen filamentos ligeramente ondulados (Fig. 7c). Los filamentos, cuando desaparece la matriz, evolucionan a nanotubos de 20-50 nm de diámetro, que forman enrejados o haces, donde se concentran Si y Mg en proporciones próximas a la sepiolita, aunque conservan restos de la matriz globular en forma de vacuolas con presencia abundante de Na (Fig. 7d).

Los nanotubos son amorfos, y cuando desaparecen las vacuolas salinas reducen su tamaño la tercera parte, lo que permite al Si y Mg ordenarse para formar agregados de cristales rígidos de fibras de sepiolita. El proceso de cristalización es selectivo y se inicia con la nucleación de cristales en la fase amorfa de unos pocos nanómetros de grosor que crecen a lo largo del nanotubo. La mayor densidad de la fase cristalina permite claramente su diferenciación de la fase amorfa (Fig. 7e). Las fibras originadas a partir de los nanotubos tienen un grosor de 10-20 nm, y se dividen en fibrillas más finas con la aparición de nanoporos intercristalinos originados por procesos de desecación.

En la Fig. 8, se muestra una gráfica con los valores medios de los análisis puntuales (EDX), de las partículas anteriormente descritas. En la biomasa indiferenciada predomina el SiO_2 con valores próximos al 40%, acompañado de Na_2O y CaO en torno al 25 % y de MgO sobre el 10%. La presencia en la biomasa de cloruros y sulfatos confirma el papel destacado que tienen las sales en la mineralización de la matriz globular. En los nanotubos y fibras desaparecen las sales. El contenido en SiO_2 es similar, y sólo se aprecia un ligero déficit de MgO en los nanotubos con respecto a las fibras de sepiolita. La ausencia de sales en nanotubos se debe a que la mayoría de las vacuolas están vacías, y solamente en algunas aparece Na_2O en cantidades importantes.

La microscopía de alta resolución (HRTEM) nos permite la obtención de imágenes que confirman como la disolución de las sales que rellenan los nanotubos permiten la nucleación de las fibrillas de sepiolita (Fig. 9). Las fibrillas están constituidas por microdominios con ordenamiento estructural característico de policristales. Las imágenes por HRTEM muestran planos de espaciado de 12 Å, los correspondientes a la dirección (110) de la sepiolita (Fig. 10a). Los "paquetes" de planos de aproximadamente de 6 nm, se corresponden con el tamaño inicial de los cristales de las fibras de sepiolita. Los cristales forman agregados paralelos con orientaciones cristalográficas diferentes, separados por defectos de borde, aunque en otras ocasiones se agrupan o recrystalizan y se originan cristales que alcanzan los 70 nm de espesor (Fig. 10b).

NUCLEACIÓN DE LA SEPIOLITA.

Los nanotubos son los reactores donde se incorporan el Si y el Mg con las sales, actuando como soportes para la nucleación y crecimiento de la sepiolita. El proceso es complejo y se desarrolla en varias fases:

1ª.- La sílice se libera en ambientes reductores por la disolución de minerales de la arcilla y silicatos detríticos, y se incorpora a las algas para formar biomorfos masivos o en exopolímeros extracelulares. En ambientes de "Hot-Spring" de aguas ácidas predominan eucariotas mineralizadas con ópalo, sulfuros y/o jarosita. La silicificación es preferente en microorganismos filamentosos y en forma controlada como esqueletos de diatomeas (Jones y col., 2000, 2007).

2ª.- En las fases de desecación, el estrés hídrico favorece la formación de exopolímeros extracelulares en eucariotas y procariontas. Se desarrolla el "microbial mat" con las cianobacterias como microorganismos terminales, que incorporan el Mg formando dolomita y precipitan las sales mas solubles. Wright and Wacey (2005), describen en lagos australianos la biomineralización de dolomita en "microbial mat", por la actividad de bacterias sulfuroreductoras. En estos procesos se produce una biomineralización pasiva cuando se conservan las propiedades iónicas de la biomasa en las células vivas o muertas (Hunter & Beveridge, 2008). Las biomoléculas específicas de los

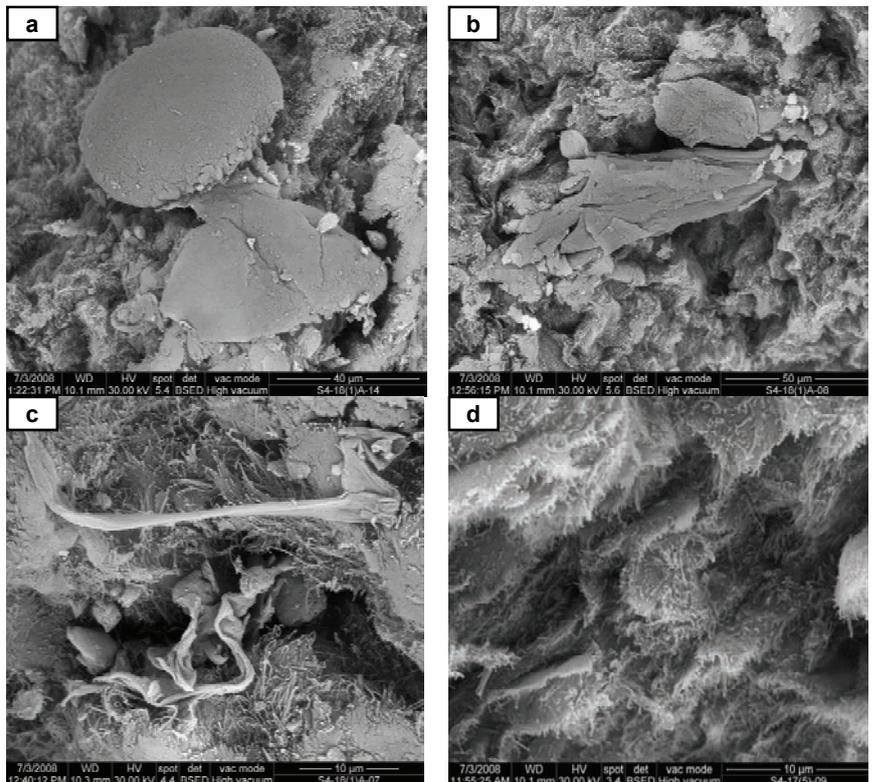


fig.5. (a) Biomorfos redondeados, barra 40µm; (b) Biomorfos aplanados, barra 50µm; (c) Biomorfos filamentosos, barra 10µm; (d) Capas concéntricas y laminadas, barra 10µm.

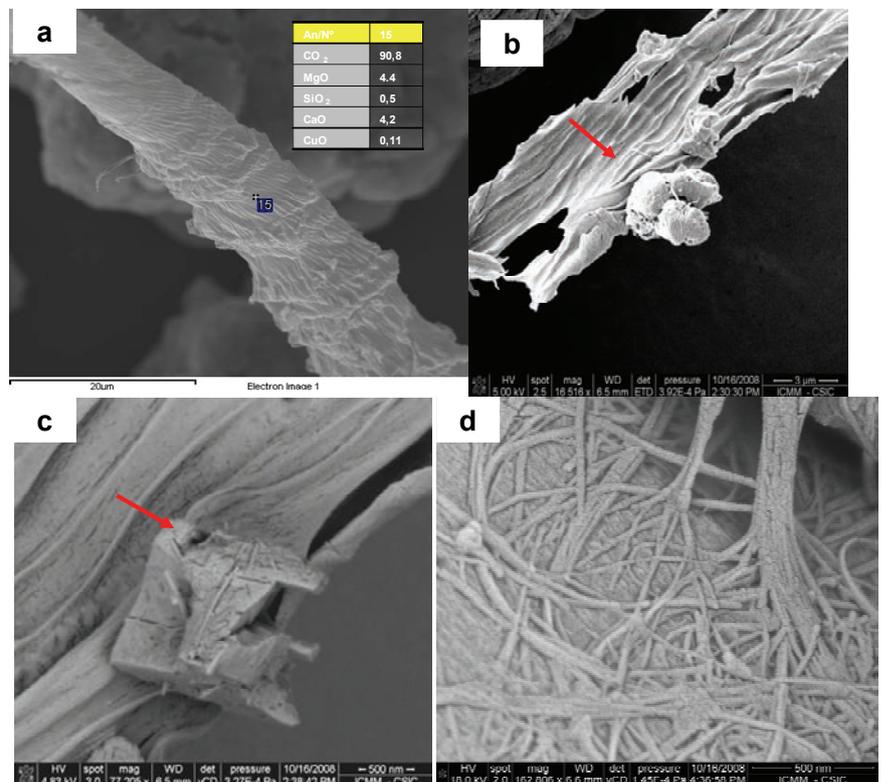


fig.6. (a) Resto de algas con estructura interna, barra 20µm; (b) Agregados globulares de dolomita, barra 2µm; (c) y (d), nanotubos silicificados, barra 500nm.

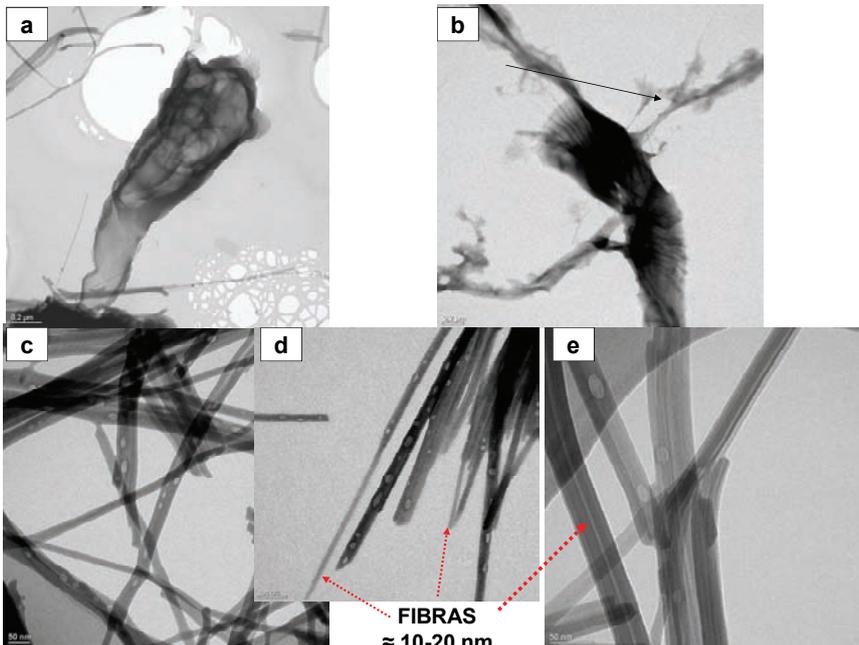


fig.7. (a) Resto de biomasa: pared celular y matriz con sales, barra 0.2 μ m; (b) Filamentos en los bordes de la pared celular, barra 0.2 μ m; (c) Nanotubos con vacuolas salinas, barra 50nm; (d) Nanotubos y fibras de sepiolita, barra 100nm; (e) Nucleación de cristales de sepiolita en la fase amorfa, barra 50nm.

exopolímeros, o los constituyentes de las paredes celulares, juegan un papel relevante en los procesos de biomineralización (Bontognali y col., 2010).

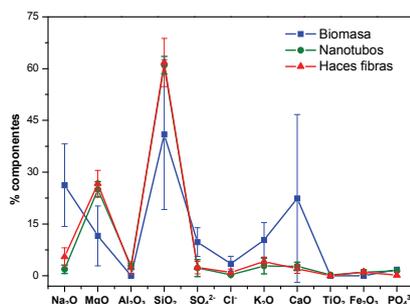


fig.8: Composición química media de los restos biomasa-nanotubos y fibras de sepiolita.

3^a.- Las sales que se incorporan por ósmosis a la biomasa, inicialmente son dominantes y se localizan en el interior de los nanotubos, mientras que la Si y el Mg se localizan en la pared celular donde se enlazan a macromoléculas con grupos funcionales carboxílicos y aminas, en general, predominando la carga negativa (Douglas, 2005; Hunter y Beveridge, 2008) aunque se ha comprobado que el coeficiente de nucleación de la sílice es mayor en las sustancias híbridas que en las superficies carbóxicas (Wallace y col.,

2009). En el “microbial mat” predominan los carbonatos y la sílice es escasa. Se han descrito capas y fases amorfas de silicatos-Mg recubriendo microbialitos carbonatados (Arp y col., 2003) o en asociación con polímeros extracelulares (EPS) durante la fosilización de paredes celulares de algas verdes y cianobacterias (Souza-Egipsy y col., 2005; Pacton y col., 2009). Sin embargo, la concentración de Si y Mg, desciende rápidamente durante la biomineralización de carbonatos-Mg biológicamente inducida (Power y col., 2007). Como conclusión, alguno de estos autores sugiere que la presencia de estos recubrimientos de Si-Mg dentro de los carbonatos precipitados es una consecuencia de la actividad microbiana.

4^a.- Los restos de sales con predominio de cloruros, permanecen en el interior de los nanotubos en forma de vacuolas, y contribuyen a mantener la estabilidad de la fase orgánica impidiendo su destrucción (Leguey y col., 2010b). La disolución de las sales reduce el diámetro de los nanotubos a casi la tercera parte. El complejo Si-Mg se concentra y se nuclea en fibras utilizando el soporte de la fase orgánica. La sílice y el Mg se aproximan para formar cristales, cuando desaparece la carga superficial de las moléculas de agua localmente ordenadas, que

favorecen la repulsión de las partículas. Cuando el pH se acerca al PZC, las partículas se aproximan íntimamente, favoreciendo su agregación orientada (AO) y la formación de cristales individuales (Waychunas & Zhang, 2008). La materia orgánica es fundamental para la nucleación de la sepiolita, controlando el tamaño de los cristales, formados por fibras individualizadas de 6 nm de ancho. Cuando se degrada la fase orgánica se forma dolomita en los restos de los nanotubos, o agregados autoensamblados ricos en sílice, similares a los descritos por Garcia-Ruiz y col., 2009, donde la sílice amorfa recubre los carbonatos. Nanotubos de composición silíceosa se contraen y se forman bolitas de ópalo, encadenadas en forma de rosario, de 20nm de diámetro, que recrystalizan posteriormente en cuarzo (Leguey y col., 2010a). La sílice es muy reactiva y se condensa en oligómeros lineales o reticulares O-Si-O-Si-O (Veis, 2008). Pensamos que los oligómeros lineales, serían la forma de la sílice más elemental en los nanotubos para nuclear con el Mg la sepiolita.

ORIGEN Y EVOLUCION DE LA BIOMASA.

En lagos hipersalinos la composición de la materia orgánica es variada, predominando bacterias, arqueobacterias y eucariotas (microalgas) (Allen y col., 2009). La presencia de arcillas (esmeclitas) y de sales, junto con las condiciones reductoras favorecen la conservación de la materia orgánica (Theng y col., 2005; Yu y col., 2009). La productividad de biomasa es otro factor importante a tener en cuenta, en las dos secuencias estudiadas, los biomorfos son más abundantes y variados en el nivel superior, donde encontramos restos de algas mineralizadas entre la masa de sepiolita, y biomorfos mixtos de dolomita donde las algas contribuyen al desarrollo de la actividad bacteriana. En contraste, las condiciones reductoras son más acentuadas en el nivel inferior, con presencia en el chert de sulfuros y biomarcadores (quinolinas, tioureas y tioles) que indican el carácter no oxidativo de la degradación de la materia orgánica (Leguey y col., 2010a). La silicificación tendría lugar en lagos ácidos con abundantes sales (Benison y col., 2007; Mormile y col., 2009), aunque hay un claro contraste entre los biomorfos silíceos que son compactos, posiblemente microalgas, y las láminas

que los recubren, formadas por nanotubos, que serían exopolímeros extracelulares o estromatolitos bacterianos, en ambientes menos ácidos o incluso alcalinos. Las texturas ultralaminadas se relacionan con las biomoléculas más refractarias de las paredes celulares de algas y bacterias, tilacoides y organismos filamentosos (Pacton y col., 2008).

La celulosa está presente en las paredes celulares de muchas algas, y es típica de microalgas verdes (*Chlorophyta*), donde el tamaño (10-25 nm) y las orientaciones de las microfibrillas permite diferenciar algunas especies (De Leeuw & Largeau, 1993, Leadbeater & Green, 1993). Imágenes de SEM de membranas de celulosa bacteriana, utilizadas como soportes para la obtención de nanocomposites, por Zang & Qi, 2005, y Wan y col., 2007, muestran muchas semejanzas con las imágenes de sepiolita obtenidos por nosotros.

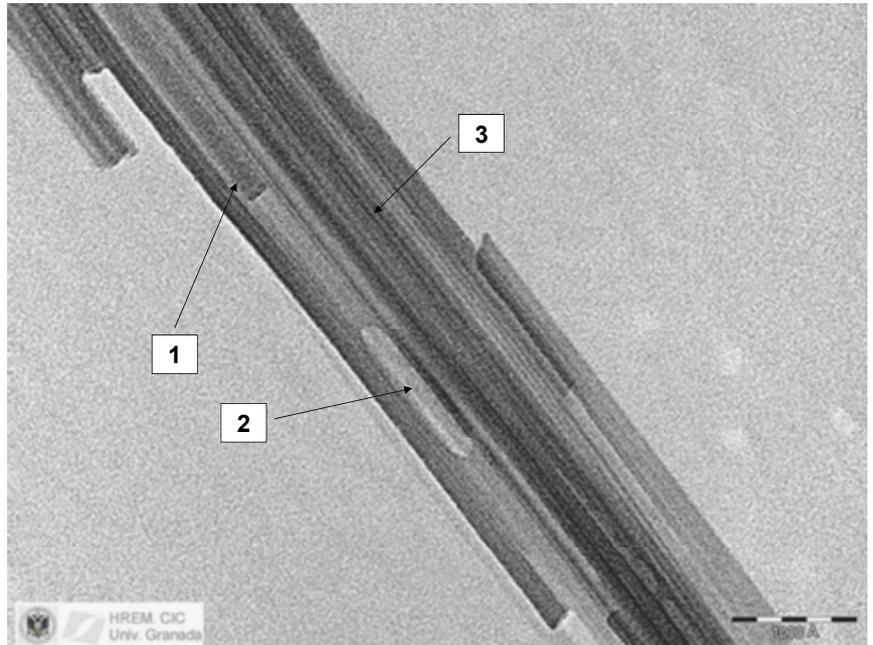


fig.9. Nanotubo parcialmente hueco (1) con una vacuola alargada en su interior (2), junto a otros nanotubos donde han crecido fibras de sepiolita (3), barra 100nm.

El gran desarrollo que tiene la sepiolita en la cuenca de Madrid, requiere para su formación, el concurso de biomoléculas que cumplan al menos tres condiciones, (1) ser muy abundantes, (2) ser relativamente refractarias, y (3) desarrollarse en estructuras fibrilares (nanotubos 50-100nm) y microfibrilares (fibras 6-10 nm). Estas condiciones, pensamos que con los conocimientos que tenemos hasta el momento, solamente las cumple la celulosa.

BIBLIOGRAFIA.

Alonso Zarza, A.M., Wright, V.P., Calvo, J.P., García del Cura, M.A. (1992): Soil-landscape relationships in the Middle Miocene of the Madrid Basin. *Sedimentology*, **39**, 17-35.

Allen, M.A., Goh, F., Burns, B.P., Neilan, B.A. (2009): Bacterial, archaeal and eukaryotic diversity of smooth and pustular microbial mat communities in the hypersaline lagoon of Shark Bay. *Geobiology*, **7**, 82-96.

Arp, G., Reimer, A., Reitner, J. (2003): Microbialite Formation in Seawater of Increased Alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research*, **73**, 105-127.

Benison, K.C., Bowen, B.B., Ikuenobe, F.E., Jaghnicki, E.A., La-Clair, D.A., Story, S.L., Mormile, M.R., Hong, B. (2007): Sedimentary processes and products of ephemeral acid saline lakes in southern Western Australia. *Journal of Sedimentary Research*, **77**, 366-388.

Bontognali, T.R.R., Vasconcelos, C., Warthmann, R.J., Bernasconi, S.M., Dupraz, C., Strohmenger, C.J., McKenzie, J.A. (2010): Dolomite formation within

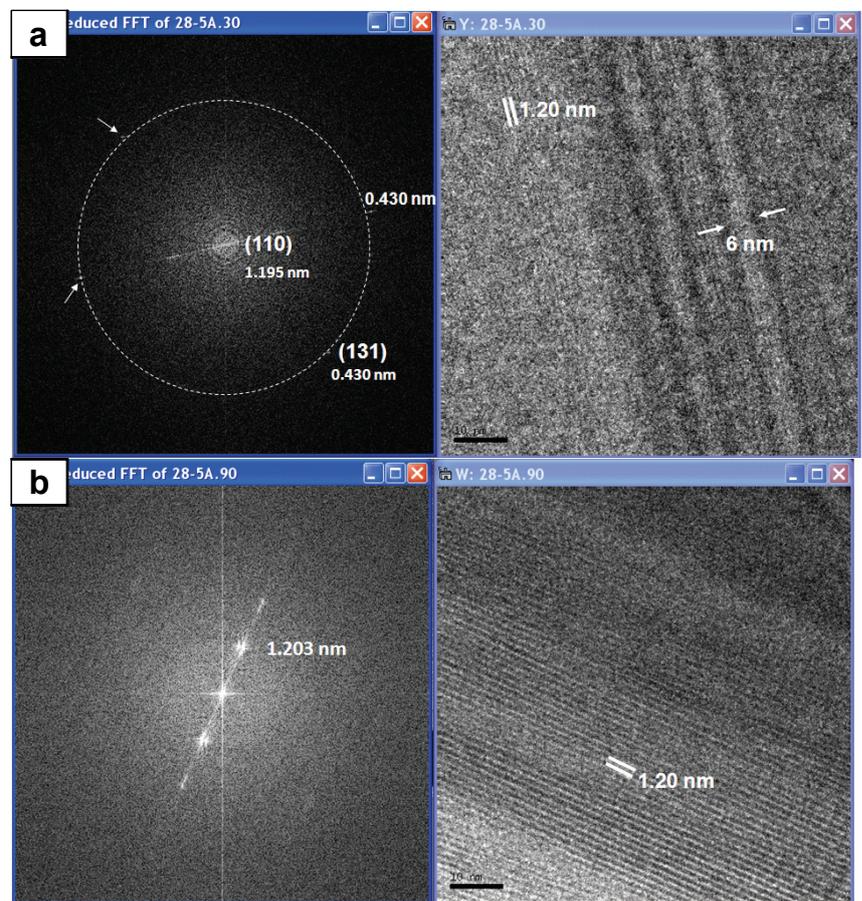


fig. 10. (a) HRTEM nucleación de cristales de sepiolita; (b) HRTEM desarrollo de cristales de sepiolita

- microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates). *Sedimentology*, **57**, 824-844.
- Decho, A.W. (2010): Overview of biopolymer-induced mineralization: What goes on in biofilms? *Ecological Engineering*, **36**, 137-144.
- De Leeuw, J.W. & Largueau, C. (1993). A Review of Macromolecular Organic Compounds That Comprise Living Organisms and their Role in Kerogen, Coal and Petroleum Formation. in: "Organic Geochemistry", M.H. Engel & S.A. Macko, eds. Plenum Press, New York, 23-72.
- Douglas, S. (2005): Mineralogical footprints of microbial life: *American Journal of Science*, **305**, 503-525.
- Dupraz, C., & Visscher, P.T. (2009): Interactions in the Geo-Biosphere: Processes of Carbonate Precipitation in Microbial Mats American Geophysical Union, Fall Meeting 2009, abstract #B21A-0313.
- García-Ruiz, J.M., Melero-García, E., Hyde, S.T. (2009): Morphogenesis of Self-Assembled Nanocrystalline Materials of Barium Carbonate and Silica. *Science*, **323**, 362-365.
- Hunter, R.C. & Beveridge, T.J. (2008): Metal-Bacteria Interactions at Both the Planktonic Cell and Biofilm Levels. *Met. Ions Life Sci.*, **4**, 127-165.
- Jones, B., Renault, R. W., Rosen, M.R. (2000): Stromatolites Forming in Acidic Hot-Spring Waters, North Island, New Zealand. *Palaio*, **15**, 450-475.
- Jones, B. De Ronde, C.E.J., Renault, R.W., Owen, R.B. (2007): Siliceous sublacustrine spring deposits around hydrothermal vents in Lake Taupo, New Zealand. *Jour. Geol. Society*, **164**, 227-242.
- Leadbeater, B.S.C., & Green, J. (1993): Cell covering of Microalgae. in: "Ultrastructure of Microalgae", T. Berner, ed. CRC Press, 71-98.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A. (1985): Polygenesis of Sepiolite and Palygorskite in a Fluvio-Lacustrine Environment in the Neogene Basin of Madrid. *Miner. Petrogr. Acta*, **29A**, 287-301.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A., (1989): Paleosuelos de sepiolita en el Neógeno de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geol.*, **45**, 279-291.
- Leguey, S., Martín Rubí, J.A., Casas, J., Marta, J., Cuevas, J., Álvarez, A., Medina, J.A. (1995): Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicálvaro deposit (Madrid Basin). in: "Clays: Controlling the Environment", G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton, eds. Proc. 10th. Clay Conf., Adelaide, Australia, CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, 383-392.
- Leguey, S., Ruiz de León, D., Ruiz, A.M., Cuevas, J. (2010a): The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. *American Journal of Science*, **310**, 165-193.
- Leguey, S., Ruiz, A.M., Ballesteros, C.I., Cuevas, J. (2010b): Biomineralization of sepiolite by silicified nanotube templates in Miocene sediments of Madrid Basin. Book of abstracts of the 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral meeting on clays. Seville, 128-9.
- Morales, J., Alcalá L., Álvarez-Sierra, M.A., Antón, M., Azanza, B., Calvo, J.P., Carrasco, P., Fraile, S., García-Paredes, I., Gómez, E., Hernández-Fernández, M., Merino, L., van der Meulen A., Escorza Martín, C., Montoya, P., Nieto, M., Peigné, S., Pérez, B., Peláez-Campomanes, P., Pozo, M., Quiralte, V., Salesa, M.J., Sánchez, A., Sánchez-Marco, I.M., Silva, P.G., Soria, M.D., Turner, A. (2004): Paleontología del Sistema de Yacimientos de mamíferos miocenos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, **35**, 139-142.
- Mormile, M.R., Hong, B.Y., Benison, K.C. (2009): Molecular Analysis of the Microbial Communities of Mars Analog Lakes in Western Australia. *Astrobiology*, **9**, 919-930.
- Pacton, M., Gorin, G.E., Fiet, N. (2008): Unravelling the Origin of Ultralaminae in Sedimentary Organic Matter: The Contribution of Bacteria and Photosynthetic Organisms. *Journal of Sedimentary Research*, **78**, 654-667.
- Pacton, M., Ariztegui, D., Vascocellos, C., Barbarand, J., Gorin, G.E., McKenzie, J.A. (2009): Formation of Amorphous Mg-Si Precipitates mediated by Microbial Activity: A Recent Analogue for Understanding their Role in Microbialite Formation. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, abstract B21A-0319.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Silva, P.G., Morales, J., Peláez-Campomanes, P., Nieto, M. (2004): Geología del Sistema de Yacimientos de mamíferos miocenos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, **35**, 143-146.
- Sanz, M.E., Alonso Zarza, A.M., Calvo, J.P. (1995): Carbonate pond deposits related to semi-arid alluvial systems: examples from the Tertiary Madrid Basin, Spain, *Sedimentology*, **42**, 391-349.
- 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. *Journal of Sedimentary Research*, **76**, 1257-1266.
- Sanz-Montero, M.E. & Rodríguez-Aranda J.P. (2008): Participación Microbiana en la Formación de Magnesita dentro de un Ambiente Lacustre Evaporítico: Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Macla*, **9**, 231-232.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., Pérez-Soba, C. (2009): Microbial weathering of Fe-rich phyllosilicates and formation of pyrite in the dolomite precipitating environment of a Miocene lacustrine system. *European Journal Mineralog.*, **21**, 163-175.
- Souza-Egypsy, V., Wierchos, J., Ascaso, C., Neelson, K.H. (2005): Mg-silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolytic microbial community, Mono Lake (California), *Chemical Geology*, **217**, 77-87.
- Theng, B.K.G., Yuan, G., Hashizume, H. (2005): Clay minerals and polymers: from soils to nanocomposites. *Clay Science*, **12**, Supplement 1, 69-73.
- Theng, B.K.G. & Yuan, G. (2008): Nanoparticles in the soil environment. *Elements*, **4**, 395-400.
- Veis, A. (2008): *Crytals and Life: An Introduction*. *Met. Ions Life Sci.*, **4**, 1-35.
- Wallace, A.F., De Yoreo, J.J., Dove, J.J. (2009): Kinetics of silica nucleation on carboxyl- and amine-terminated surface: Insights for biomineralization. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5244-5250.
- Wan, Y.Z., Huang, Y., Yuan, C.D., Raman, S., Zhu, Y., Jiang, H.J., He, F., Gao, C. (2007): Biomimetic synthesis of hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, **27**, 855-864.
- Waychunas, G.A. & Zhang, H. (2008): Structure, Chemistry, and properties of mineral Nanoparticles. *Elements*, **4**, 381-387.
- Weiss, I.M., & Marin, F., (2008): The role of enzymes in biomineralization processes. *Met. Ions Life Sci.*, **4**, 71-126.
- Wright, D.T. & Wacey, D. (2005): Dolomite precipitation in experiments using sulphate reducing bacterial populations in simulated lake and pore waters from distal ephemeral lakes, Coorong region, South Australia. *Sedimentology*, **52**, 987-1008.
- Yu, B., Dong, H., Jiang, H., Lv, G., Eberl, D., Li, S., Kim, J. (2009): The role of clay minerals in the preservation of organic matter in sediments of Qinghai Lake, NW China. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 213-226.
- Zhang, D. & Qi, L. (2005): Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes. *Chem. Commun.*, **2005**, 2735-2737.