

Procesos de Biomineralización en Estromatolitos

/ MÓNICA SÁNCHEZ-ROMÁN (1, *), ANTONIO SÁNCHEZ-NAVAS (2), CONCEPCIÓN JIMÉNEZ-LÓPEZ (3), AGUSTÍN MARTÍN-ALGARRA (4)

(1) Centro de Astrobiología, INTA-CSIC, Ctra Ajalvir km 4, Torrejón de Ardoz. 28850, Madrid (España).

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18002, Granada (España)

(3) Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avenida Fuentenueva s/n. 18002, Granada (España)

(4) Departamento de Estratigrafía y Paleontología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Avenida Fuentenueva s/n. 18002, Granada (España)

INTRODUCCIÓN.

Los estromatolitos son estructuras biosedimentarias laminadas que crecen en la interfaz agua-sedimento por acreción y precipitación mediada por bacterias. Aunque la idea general sobre la formación de la laminación que se observa en los estromatolitos considera una acreción sobre todo mediante atrapamiento de material detrítico por la malla microbiana, en la construcción de los estromatolitos también interviene la precipitación autigénica de minerales, que es de importancia esencial para el conocimiento de los procesos fisico-químicos y geomicrobiológicos asociados a la formación de estas estructuras biosedimentarias. Minerales autigénicos como el apatito, calcita, siderita, rodocrosita, oxihidróxidos de hierro, glauconita y esmectita aparecen en diversos ejemplos de estromatolitos (Martín-Algarra y Sánchez-Navas, 2000, Zanin et al., 2003, entre otros).

La existencia de precursores amorfos de la francolita (carbonato-fluorapatito) ha sido demostrada por Sánchez-Navas y Martín-Algarra (2001) en estromatolitos fosfatados del Mesozoico. Una relación genética entre el apatito y las bacterias se ha planteado en trabajos sobre fosfatos estromatolíticos (Martín-Algarra y Sánchez-Navas, 1995, 2000; Sánchez-Navas y Martín-Algarra, 2001).

En experimentos de laboratorio mediados por bacterias la formación de apatito y calcita bajo- y alto-magnesiana ha llevado a considerar la formación de carbonatos y fosfatos en estromatolitos como un proceso de mineralización inducido por las bacterias (Sánchez-Román et al., 2007; Rivadeneyra et al., 2010). La presencia de fosfato cálcico amorfo y otras fases amorfas con composiciones ricas en Fe, Si y Al e intercrecidas con minerales de muy pequeño tamaño de grano (francolita, montmorillonita ricas en Fe y goethita)

observadas por microscopía electrónica de transmisión analítica en estromatolitos fosfatados del Jurásico (Martín-Algarra y Sánchez-Navas, 1995, 2000; Sánchez-Navas y Martín-Algarra, 2001) demuestra que la precipitación de la mayoría de los minerales autigénicos que se forman dentro de la malla bacteriana de estromatolitos antiguos viene también precedida por la precipitación de precursores amorfos. En este trabajo presentamos un estudio de precursores amorfos de apatito, magnetita, goethita y siderita, pero precipitados inorgánicamente. La evolución en el laboratorio de estos primeros precipitados hasta formar los diversos minerales es comparable con la que debió dar lugar a la formación de los minerales que forman la fracción autigénica en los estromatolitos antes mencionados. Los materiales naturales y los precipitados de laboratorio han sido caracterizados mediante difracción de rayos (XRD) y por microscopía electrónica de barrido (SEM, TEM y AEM). En la discusión de los resultados establecemos una relación entre las fases amorfas precursoras y los precipitados minerales finales. También

planteamos el papel de las fases amorfas en los procesos de mineralización de las estructuras de acreción, como es el caso de las secreciones orgánicas de la malla microbiana. Estos procesos permitieron la fosilización del tapiz microbiano por las fases autigénicas que aparecen dentro de la estructura estromatolítica y la preservación de estructuras generadas en una etapa muy temprana de la formación de las láminas.

MATERIAL Y MÉTODOS.

Las muestras naturales corresponden a estromatolitos del Albiense del Peñón del Berrueco (Penibético, Cordillera Bética, Sur de España). El significado geológico de estas estructuras fue discutido por Martín-Algarra y Sánchez-Navas (2000). Los precipitados inorgánicos de fosfato cálcico amorfo se han obtenido mezclando 300 ml de una solución 0.04 M de cloruro cálcico previamente tamponado con otra 0.036 M de fosfato sódico también previamente tamponado, y ambas agitadas constantemente. Los precipitados de óxidos y oxihidróxidos de hierro y de

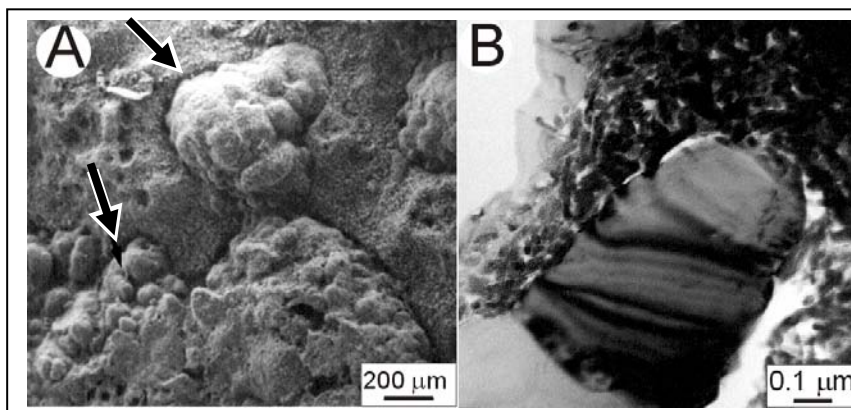


fig 1. A) Imágen de microscopía electrónica de barrido de cúpulas estromatolíticas de fosfato autigénico (flechas) rodeadas por carbonato micrítico pelágico (coccolitos). Muestra atacada con ácido. B) Imágen de microscopía electrónica de transmisión de un fragmento de un coccolito atrapado dentro de la lámina autigénica, formada en este caso por partículas de oxihidróxidos de hierro de tamaño inferior a 100 nm.

palabras clave: Biomineralización, Estromatolitos, Precursores Amorfos.

key words: Biomineralization, Stromatolites, Amorphous Precursors.

resumen SEM 2010

* corresponding author: msanz78@gmail.com

siderita se obtuvieron mezclando 500 ml de una solución 50 mM de perclorato ferroso con 500 ml de otra solución 50 mM y 1 M de bicarbonato sódico. Todas las soluciones se equilibraron a una temperatura de 26°C antes de mezclarlas. Los precipitados amorfos precursores fueron retirados tras el proceso de mezcla (fosfatos), a las 24 horas (precipitados de siderita 1 M de bicarbonato sódico) o bien a la semana (precipitados de siderita 50 mM de bicarbonato sódico).

Los análisis mineralógicos y de cristalinidad se realizaron por difracción de rayos X usando un difractómetro Philips PW 1710/00. En el estudio por microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía (EDX) se emplearon un microscopio SEM Leo 1430VP, y un equipo de alta resolución LEO, modelo GEMINI-1530. El estudio textural y mineralógico, de las láminas autigénicas de estromatolitos y de los precipitados inorgánicos se realizó sobre las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados en microscopía de barrido y a partir de las imágenes de microscopía de transmisión en baja magnificación y en alta resolución. Las imágenes de rayos X de distribución de elementos se obtuvieron con una microsonda automática CAMECA SX50 que permitió determinar la composición química de las láminas. Los minerales de la arcilla (básicamente esmectitas y glauconitas), los oxihidróxidos de hierro y la francolita de las muestras naturales, así como los precipitados inorgánicos fueron estudiados también por microscopía electrónica de transmisión con un microscopio Philips CM20. Los análisis cuantitativos de los minerales de la arcilla se realizaron en modo STEM usando un haz de 5 nm de diámetro con barrido de áreas de 100 x 20 nm. Los análisis de muestra total de elementos mayores se realizaron por fluorescencia de rayos X con un equipo Philips PW1404 y los elementos-traza se analizaron por espectroscopía de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma acoplado inductivamente, modelo PE Sciex Elan 5000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los datos muestran que los minerales presentes en las láminas estromatolíticas son de muy baja cristalinidad (e.g. Fig. 1). Las arcillas y los oxihidróxidos de hierro con tamaño nanométrico de partícula rodean las partículas clásticas

y agregados de cristallitos de francolita con tamaños del orden del centenar de nm. A veces, estas envueltas de fosfato contienen en su interior objetos con tamaño y forma semejantes a los de moldes de bacterias, lo que permite interpretar tales estructuras como vestigios fósiles de las comunidades bacterianas que formaron el estromatolito. La formación de geles en relación con la malla bacteriana favoreció la precipitación de precursores amorfos de francolita, arcillas, carbonatos como calcita y siderita, y óxidos de hierro, de los que aún es posible observar algunos restos mediante TEM.

Materiales amorfos semejantes son relativamente fáciles de obtener en el laboratorio. En los primeros estadios de la cristalización se forman precipitados coloidales por adhesión de los iones de la solución. Una cinética rápida dificulta notablemente el reordenamiento y la orientación de los componentes estructurales presentes en el precursor coloidal, que son necesarios para que se construya un cristal. La formación de partículas muy pequeñas, con morfologías cristalinas esferulíticas, es igualmente el resultado de cinéticas rápidas, donde el crecimiento es de tipo adhesivo (Fig. 2).

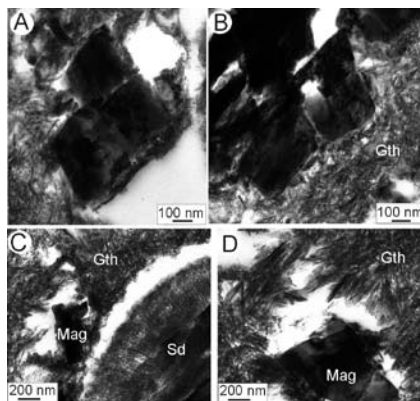


Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los precipitados inorgánicos magnetita, goethita y siderita.

En el laboratorio los experimentos de precipitación hacen reaccionar dos compuestos solubles para formar, por combinación de ellos, otro menos soluble que forma el precipitado, usando concentraciones muy por encima de las de equilibrio. Ello explica la formación de precipitados de muy baja cristalinidad. En la malla bacteriana debió darse un mecanismo que creó concentraciones muy por encima de las de equilibrio, lo que llevó a la formación de fases amorfas y/o

compuestos cristalinos metaestables. La obtención de altas sobresaturaciones en este tipo de medios naturales podría venir dada por la presencia de geles en la malla bacteriana. En estos medios porosos la naturaleza del transporte de materia hace que se formen fuertes gradientes de concentración del soluto a lo largo del gel donde difunden. En relación con este proceso difusivo aparecen zonas con valores muy altos de sobresaturación y de velocidad de cambio en la sobresaturación. Ello favorece la persistencia de los primeros estadios de agregación relacionados con la formación de agregados coloidales y materiales amorfos en condiciones muy alejadas del equilibrio químico.

AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos la ayuda recibida de las microscopistas Alicia González Segura, Isabel Guerra Tschuschke, María del Mar Abad Ortega y María José Martínez Guerrero. Este trabajo es una contribución al proyecto CGL2009-09249.

REFERENCIAS.

- Martín-Algarra, A. & Sánchez-Navas, A. (1995): Phosphate stromatolites from condensed cephalopod limestones, Upper Jurassic, Southern Spain. *Sedimentology*, **42**, 893-919.
- & Sánchez-Navas, A. (2000): Bacterially mediated authigenesis in Mesozoic stromatolites from condensed pelagic sediments (Betic Cordillera, southern Spain). In: "Marine authigenesis from global to microbial". CR Glenn, L Prévôt-Lucas, J Lucas, Eds. *SEPM (Society for Sedimentary Geology)*. New York.
- Rivadeneira, M.A., Martín-Algarra, A., Sánchez-Román, M., Sánchez-Navas, A., Martín-Ramos, D. (2010): Amorphous Ca-phosphate precursors for Ca-carbonate biominerals mediated by *Chromohalobacter marismortui*. *The ISME Journal*: doi:10.1038/ismej.2010.17.
- Sánchez-Navas, A. & Martín Algarra, A. (2001): Genesis of apatite in phosphate stromatolites. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 361-376.
- Sánchez-Román, M., Rivadeneira, M., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A. (2007): Biomineralization of carbonate and phosphate by moderately halophilic bacteria. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **61**, 273-284.
- Zanin, Y.N., Zamirailova, A.G., Eder, V.G., Pisareva, G. (2003): Manganese carbonates in Upper Jurassic strata of the West Siberian Plate. *Russ. Geol. Geophys.*, **44**, 686-694.