

# Preservación de Quitina en Margas Negras del Evento Anóxico Toarciense (Jurásico Inferior, Subbético)

/ MATÍAS REOLID (1), ISABEL M<sup>a</sup> SÁNCHEZ-ALMAZO (2), ISABEL ABAD (1\*)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn. 23071, Jaén (España)

(2) Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada, Campus Fuentenueva sn. 18071, Granada (España)

## INTRODUCCIÓN

La preservación de proteínas en el registro geológico es realmente escasa, ya que se degradan rápidamente por hidrólisis enzimática (Stankiewicz *et al.*, 1997; Flannery *et al.*, 2001). En este trabajo se identifica la presencia de restos quitinosos de malacostráceos del Jurásico inferior por medio de técnicas de espectroscopía y se analizan las características geoquímicas de los materiales en los que se encuentran para determinar los factores que permitieron su preservación excepcional.

## LOCALIZACIÓN GEOLÓGICA

Los restos estudiados se localizan en la sección de la Cueva del Agua correspondiente al Subbético Externo, que es la parte más septentrional del Subbético (Zonas Externas de la Cordillera Bética). Concretamente, los restos han sido hallados en el intervalo de margas negras del Toarciense inferior (zonas Polymorphum y Serpentinum) de la Formación Zegrí, que presenta un espesor aproximado de 16 m. Estos materiales están limitados a la base por una alternancia de margas y margocalizas grises del Pliensbachiense y a techo por calizas tableadas del Toarciense inferior y medio.

## MÉTODOS

Se ha realizado el análisis geoquímico de 16 muestras de margas del Toarciense inferior. Los elementos mayoritarios se han analizado por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Philips PW 1040/10, mientras que para los elementos traza se empleó un espectrómetro de masas ICP-MS Perkin Elmer Sciex-Elan 5000 del Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la

Universidad de Granada. El contenido en carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico total (TIC) y azufre total (TS) fue analizado con un espectrómetro Leco-SC444 en el Laboratorio de Facies Orgánicas y Palinofacias de la Universidad Federal de Río de Janeiro (UFRJ, Brasil). El análisis de la relación  $\delta^{13}\text{C}$  en muestra total se realizó en un espectrómetro Finnigan MAT 253 del Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Michigan. Para el examen detallado de granos minerales y microfósiles procedentes de levigados se ha utilizado una lupa binocular estereoscópica e imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados en un microscopio electrónico de barrido (ESEM) modelo Quanta 400 del CIC.

La determinación de la composición de los 18 fragmentos de apéndices de malacostráceos obtenidos en levigado se ha realizado por medio de microespectroscopía de infrarrojos (IR) con un equipo FT-IR 6300 con microscopio IRT-7000 acoplado y microespectroscopía Raman dispersiva en un equipo confocal Renishaw inVia Raman Microscope con una lupa binocular Leica LM (Centro de Instrumentación Científico-Técnica, Universidad de Jaén).

## RESULTADOS

Los restos de malacostráceo se hallan en un intervalo arcilloso de 30 cm, que presenta una fábrica finamente laminada carente de cualquier traza fósil y de restos de microfósiles (foraminíferos y ostrácodos). Sin embargo, los framboides de pirita (frecuentemente  $<80\ \mu\text{m}$ ) son sumamente abundantes (Fig. 1A). A techo de este intervalo, destaca la abundancia de concreciones de oxihidróxidos de Mn (Fig. 1B).

Los restos fósiles estudiados (Fig. 1C), de tamaño entre 0,75 y 1,05 mm, presentan una morfología alargada con base triangular, que define tres aristas que convergen en una punta más o menos afilada. Dos de las caras son más alargadas y describen una arista más angulosa y en ocasiones aserrada. La superficie es variablemente estriada dependiendo de la pieza. El interior de estas vainas está ocupado por microcristales de pirita. Se han encontrado en menor proporción otras morfologías subcilíndricas.

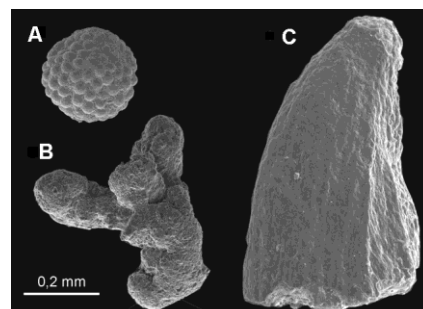


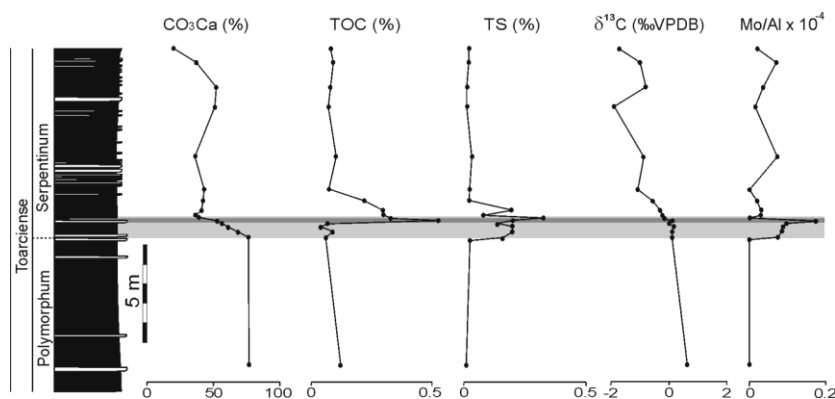
Fig. 1. (A) Imágenes de SEM de un framboide de pirita del intervalo de margas negras finamente laminadas, (B) granos de oxihidróxidos de Mn del techo del intervalo de margas negras finamente laminadas y (C) fragmento de exoesqueleto de malacostráceo indeterminado.

El intervalo finamente laminado, donde se han identificado los restos de malacostráceos, corresponde a la Zona Serpentinum en la biozonación de ammonites. Este se caracteriza por una disminución drástica del contenido en  $\text{CO}_3\text{Ca}$  (37%, deducido a partir del TIC) y un incremento en el TOC (0,53% en peso) y en el TS (0,32%). Además, coincide con el inicio de la disminución en el  $\delta^{13}\text{C}$ , que caracteriza al Toarciense inferior y un incremento en los valores de la relación Mo/Al respecto a las margas previas correspondientes a la Zona Polymorphum (Fig. 2).

El análisis por microespectroscopía Raman ha dado unas bandas de mayor

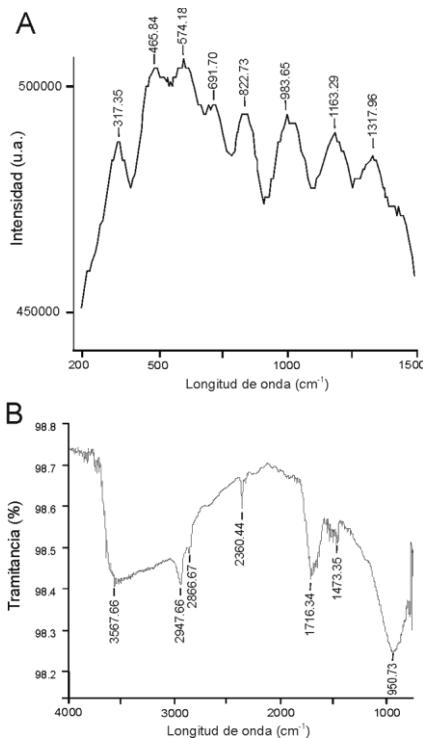
**palabras clave:** Geoquímica, Malacostráceo, Proteína, Espectroscopía Raman.

**key words:** Geochemistry, Malacostraceous, Protein, Raman Spectroscopy.



**fig. 2.** Distribución estratigráfica del contenido en carbonato cálcico, carbono orgánico total (TOC), azufre total (TS), la relación isotópica  $\delta^{13}C$  y la relación Mo/Al en la sección de la Cueva del Agua. La banda de color gris claro indica el tramo de margas negras finamente laminadas, mientras que la banda más oscura indica el intervalo azoico.

intensidad en las longitudes de onda 317, 466, 574, 692, 823, 984, 1163 y 1318  $cm^{-1}$  (Fig. 3A). Para el análisis por IR los espectros muestran bandas características con menor porcentaje de transmitancia a longitudes de onda 951, 1473, 1716, 2360, 2867, 2948 y 3568  $cm^{-1}$  (Fig. 3B).



**fig. 3.** (A) Espectro Raman y (B) espectro de infrarrojos de los restos de quitina obtenidos en el intervalo de margas negras finamente laminadas.

### INTERPRETACIÓN

En los espectros obtenidos, la posición de las bandas de intensidad Raman son muy próximas a las de la quitina. El

análisis de las bandas de transmitancia de IR no deja lugar a dudas de que los restos preservan quitina original cuando se compara con las bandas de la quitina standard (de Oliveira Franco et al., 2004; Jalal et al., 2012). El carácter azoico del intervalo más arcilloso de las margas finamente laminadas, así como el incremento del TOC, TS y la relación Mo/Al, respecto a los materiales infrayacentes, son indicativos de un ambiente pobremente oxigenado, lo que es confirmado por la abundancia de framboides de pirita. Por encima de este intervalo, aparecen nuevamente las trazas fósiles y los foraminíferos, conjuntamente con mineralizaciones de Mn y una disminución de TOC, TS y los valores de la relación Mo/Al, lo que permite interpretar unas condiciones oxidantes en el fondo marino.

La preservación de la quitina está, por lo tanto, relacionada con condiciones subóxicas o anóxicas en el fondo marino, que no permiten la degradación de estas proteínas. Estas condiciones se correlacionan bien con el evento anóxico oceánico del Toarciense inferior, ampliamente descrito a nivel mundial (ver Hermoso et al., 2009), pero en el que no se habían descrito, hasta ahora, este tipo de restos. La aparición de fragmentos de malacostráceo en un intervalo azoico puede relacionarse con transporte *post-mortem* desde áreas más someras y bien oxigenadas o con que los restos correspondan a un organismo nadador que vivía por encima de las condiciones anóxicas del fondo.

### AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por los Proyectos de Investigación RYC-2009-04316 (Programa Ramón y Cajal), UJA2011/12/17 (Universidad de Jaén-Caja Rural de Jaén) y P11-RNM-7408 (Junta de Andalucía).

### REFERENCIAS

- de Oliveira Franco, L., Maia, R.C.C., Porto, A.L.F., Messias, A.S., Fukushima, K., de Campos-Takaki, G.M. (2004): Heavy metal absorption by chitin and chitosan isolated from *Cunninghamella elegans* (IFM 46109). *Braz. J. Microbiol.*, **35**, 243–247.
- Flannery, M.B., Stott, A.W., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P. (2001): Chitin in the fossil record: identification and quantification of D-glucosamine. *Org. Geochem.*, **32**, 745–754.
- Hermoso, M., Minoletti, F., Le Callonnec, L., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Rickaby, R.E.M., Renard, M., de Rafaeli, M., Emmanuel, L. (2009): Global and local forcing of Early Toarcian seawater chemistry: A comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins). *Paleoceanography*, **24**, PA4208.
- Jalal, A.F., Risheed, C.M., Ibrahim, B.M. (2012): Optimization of chitin extraction from chicken feet. *J. Analytic. Bioanalytic. Techn.*, **3**, 1000145.
- Stankiewicz, B.A., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., Flannery, M.B., Wuttke, M. (1997): Preservation of chitin in 25 million-year-old fossils. *Science*, **276**, 1541–1543.