

Evidencias Morfológicas de la Nucleación Biogénica de Dolomita y Sepiolita en Sedimentos de la Cuenca Miocena de Madrid

/ S. LEGUEY (1,*), A.I. RUIZ (1), J. CUEVAS (1), C. BALLESTEROS (2)

(1) Dpto. Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco. 28049, Madrid
(2) Dpto. de Física. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid.

INTRODUCCIÓN.

En los sedimentos lacustres y fluvio-lacustres del Mioceno en la Cuenca de Madrid, se han descrito la formación de diferentes minerales: carbonatos (dolomita y magnesita), chert, barita, minerales de hierro, y de manera indirecta sepiolita, relacionados con la actividad de microorganismos, Leguey et al (2007 y 2008), Sanz Montero et al (2008 y 2009). La biomineralización asociada a microorganismos se activa mediante biomoléculas especializadas que incorporan metales en sus estructuras intra o extra celulares, Weiss & Marín (2008). También durante la degradación de la biomasa por la actividad de microorganismos, se produce una intensa actividad biogeoquímica, que favorece la formación de nuevos minerales.

El objetivo de este trabajo parte de la identificación de restos de biomasa, que en pequeñas cantidades (1-3 %) aparecen en algunos niveles con dolomita y sepiolita, analizando sus características y composición, para determinar su grado de influencia en la precipitación inicial de estos minerales, que han sufrido importantes transformaciones diagenéticas.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Las muestras estudiadas proceden de un trabajo anterior, realizado en sedimentos de la unidad Intermedia del Mioceno, en la zona de Barajas al E de Madrid (Leguey et al., 2009, en revisión). Se han seleccionado muestras donde coexisten sepiolita y dolomita con minerales de la arcilla, con predominio de illita, y presencia de esmectitas con pequeño tamaño cristalino. Se ha destacado la influencia que tienen estas fases en el aislamiento de la materia orgánica, Theng et al. (2005).

La separación de la fracción > 50 µm mediante dispersión en agua y tamizado, ha permitido concentrar la dolomita para su estudio y análisis en un microscopio electrónico de barrido (MEB) ambiental, FESEM FEI NOVA NANOSEM 230 con análisis de energías dispersivas de rayos-X (EDX). La asociación biomasa-sepiolita se ha estudiado también 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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Nucleación de la Dolomita.

En el MEB se han observado restos de biomasa (predominio de C y lábiles frente al haz de electrones) con morfologías alargadas o arborescentes de hasta 300 µm de longitud y 10-20 µm de anchura, algunas de las cuales muestran en su interior estructuras nanométricas en cintas paralelas o haces fibroradiales. En su composición predomina el carbono acompañado de cantidades variables de Ca y de Mg, que son los cationes más abundantes, con pequeñas cantidades de Si y a veces trazas de Al, K, Fe, Mn, Cu y Zn.

Los restos alargados de biomasa se pliegan, se desfilcan o fragmentan, originando filamentos más pequeños de unas 10-50 µm, que se retuercen en forma de cordeles, mostrando entre las cintas nanométricas, mineralizaciones granulares de dolomita, que pueden ocupar parcial o totalmente la masa del filamento, Fig 1. También es posible observar cómo los extremos de los filamentos, actúan de soportes para el crecimiento de agregados globulares de dolomita, que pueden alcanzar las 15-

20 µm de tamaño. El núcleo de los agregados globulares muestra una textura esponjosa, que se hace más densa cuando aumenta de tamaño, dando lugar a un anillo o coraza más resistente. Al final del proceso de crecimiento se reconocen biolitos (Rivadeneira et al., 1998) formados por dos tipos de dolomita, una externa con agregados compactos, que en la superficie muestran caras prismáticas paralelas a la dirección de los primitivos filamentos, y otra interior de agregados granulares o laminares poco densos, con restos de sílice en su composición.

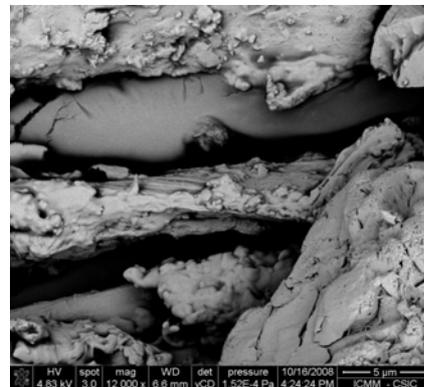


Fig 1. Aspecto de los restos de biomasa mineralizados con granulos de dolomita.

Estos biolitos experimentan en el ambiente sedimentario procesos repetitivos de disolución-precipitación, que dan lugar a la precipitación en los poros de cristales euhedrales de dolomita que aparecen recubiertos por haces de fibras gruesas autoensambladas, presumiblemente de sepiolita, que se habría formado a partir de la sílice residual en los biolitos de dolomita. Esta sílice es altamente reactiva, lo que favorecería la formación de la sepiolita en presencia de magnesio, o la recristalización del ópalo en ausencia de éste o en bajas concentraciones. (Icopini et al., 2005).

palabras clave: Sepiolita, Dolomita, Biomineralización

key words: Sepiolite, Dolomite, Biomineralization

Nucleación de Sepiolita.

Frecuentemente se observan filamentos irregulares, aislados o agrupados en enrejados, con tamaños inferiores a unas 10 μm de largo y espesores variables de 50-300 nm. En algunas ocasiones presentan partículas laminares adheridas en la superficie. La mayoría de éstas tienen una composición próxima a illitas férricas. Los análisis de los filamentos muestran una composición variable, con predominio en todos ellos de Si, acompañado de Ca, Na, K, S y a veces Cl y P, siendo muy errático el Mg, que aumenta cuando desciende el Na. En la mineralización de los filamentos además de la sílice, las sales poco solubles parecen jugar un papel importante. Se han observado esporádicamente cristales de barita en su entorno.

En el interior de algunos filamentos se observan fibrillas muy finas paralelas de unos 10 nm de espesor, que aumentan de grosor y evolucionan hacia formas tubulares alcanzando los 50 nm de diámetro (nanotubos). Los nanotubos son fases amorfas con predominio de Si, cantidades variables de Mg y restos de S y Ca. Muestran en su interior una estructura esponjosa con grumos más densos y una pared más compacta formada por microcapas alineadas. Cuando se degrada la matriz celular que envuelve a los nanotubos, éstos aparecen individualizados, agrupados en haces divergentes o formando retículos.

En bastantes nanotubos se aprecian inclusiones ovoides en su interior (huecos o precipitación de sales), figura 2. Los materiales con estas inclusiones parecen disolverse, lo que produciría una reordenación de los nanotubos que se adelgazan y a veces se dividen, transformándose posteriormente en fibras planas de sepiolita (fig. 2). Las imágenes por HRTEM y la difracción de electrones ponen de manifiesto la existencia de microdominios con ordenamiento estructural, con planos reticulares a 1.22, 0.49 y 0.472 nm, característicos de la sepiolita, comprobándose que cada fibra no constituye un único cristal, sino que está formada por un agregado de cristales paralelos.

En la pared de algunos nanotubos se observan esferas irregulares muy pequeñas de 5-10 nm de diámetro, que se condensan en otras mayores que evolucionan a esferas regulares de unos 100 nm de tamaño, de composición silicea y carácter amorfo, que se corresponderían con fases de ópalo.

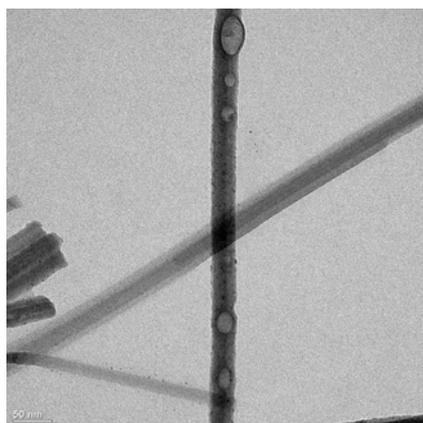


fig 2. Nanotubos asociados a haces de sepiolita con inclusiones ovoides.

Weiss & Marín (2008) describen en los procesos de biomineralización, que “muchas etapas importantes en la formación de fibras son intracelulares, asociadas a la pared externa (lumen) del retículo endoplasmático, durante la exocitosis de las vesículas de Golgi”. También apuntan la biomineralización frecuente de esferas amorfas de sílice de 100-200 nm de tamaño, que relacionan con vesículas.

La existencia de células vegetales como soporte de los procesos de biomineralización, se justificaría por la presencia de fenoles y ácidos grasos en la composición de la materia orgánica, dado que estos compuestos son precursores habituales del humus de los suelos, Theng & Yuan (2008), donde se considera que la aportación de la biomasa vegetal a la formación del humus es predominante. La disolución de minerales con K (microclina, illita y biotita), y la liberación del hierro comprobada en estos ambientes, facilita los procesos de fotosíntesis y el desarrollo de biomasa vegetal (Leguey et al., 2009, en revisión).

Nuestra hipótesis es que los filamentos y nanotubos descritos serían restos mineralizados de las paredes celulares vegetales, donde la celulosa es el

componente mayoritario. La pared celular esta formada por 3-4 capas de fibras entrelazadas de celulosa que tienen tamaños similares a los nanotubos. Esta estructura fibrosa sería el soporte para el crecimiento de la sepiolita.

AGRADECIMIENTOS.

Este estudio ha sido financiado por el MICINN mediante los proyectos: CYCYT: BTE-2003-05757-C02-01 y CGL2008-03183/BTE.

REFERENCIAS.

- Icopini, G.A., Brantley, S.L., Heany, P.J. (2005): Kinetics of silica oligomineralization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 293-303.
- Leguey, S., Cuevas, J., Ruiz, A.I., Ruiz León, D. (2008): Dolomita como Intermedio en la Formación de Sepiolita en Lutitas con Yeso, Chert o Esmectita. *Macla* **9**, 141-142.
- , Ruiz de León, D., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Carreño, M.C., Redondo, M.C. (2007): Biolitos de dolomita precursores de sepiolita en sedimentos terciarios de la zona de Barajas (Madrid). *Macla* **7**, 46-47.
- Rivadeneira, M.A., Delgado, G., Ramos-Cormezana, A., Delgado, R. (1998): Biomineralization of carbonates by *Halomonas eurihalina* in solid and liquid media with different salinities: crystal formation sequence. *Research in Microbiology*, **149**, 277-287.
- 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.
- , —, 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.
- Theng, B.K.G., Yuan, G., Hashizume, H. (2005): Clay minerals and polymers: from soils to nanocomposites. *Clay Science* **12**, Supplement 1: 69-73.
- & Yuan, G. (2008): Nanoparticles in the soil environment. *Elements* **4**, 395-400.
- Weiss, I.M., & Marín, F. (2008): The role of enzymes in biomineralization processes. *Met. Ions Life Sci.* **4**, 71-126.