

Formación de biodolomita durante un proceso de fosilización de insectos en diatomitas miocenas (*Konservat-Lagerstätte* Tresjuncos, Cuenca, España)

*Biodolomite formation during fossilization of insects in Miocene diatomites
(Konservat-Lagerstätte Tresjuncos, Cuenca, Spain)*

M^a Ángeles Bustillo

Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid. abustillo@mncn.csic.es

ABSTRACT

The formation of dolomite, during the fossilization of insects included in diatomites, is described and interpreted in this paper. The studied case comes from the paleontological site of Tresjuncos, located in Turolian deposits. These deposits formed in relatively shallow lakes where important blooms of diatoms occurred. Samples of the fossils (a dragonfly larva, a chironomid pupal exuvium, and other not classified insects) and of the diatomites that include them were studied by X-ray diffraction, and optical and electronic petrography (Scanning Electron Microscopy, SEM, and Dispersive Energy analysis, EDX). The comparative analysis of the mineralogy of insects and rocks revealed that dolomite mainly occurs in the insects. Under SEM, dolomite crystals show tubular forms that reproduce microbial forms. Later dolomite precipitates would generate the polyhedral outer shapes of the tubes. The dolomite precipitation would be propitiated by microorganisms that lived in the insect during its degradation or those that were contributed by the mucilage of diatoms or even by microbial mats of the bottom of the lake. Sulphate-reduction processes combined with the anaerobic oxidation of methane could facilitate the precipitation of dolomite.

Key-words: fossilization, insects, diatomites, biodolomite, SEM.

RESUMEN

En este trabajo se describe e interpreta la formación de dolomita durante la fosilización de insectos incluidos en diatomitas. Las muestras estudiadas pertenecen al yacimiento paleontológico de Tresjuncos, enclavado en depósitos del Turoliense. Se trata de depósitos lacustres con facies de ambientes someros y de otros relativamente más profundos en los que se produjeron importantes proliferaciones de diatomeas. Muestras de los insectos fósiles y de las diatomitas que los incluyen fueron estudiadas por difracción de Rayos X, y petrografía óptica y electrónica (Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, y análisis por Energía Dispersiva, EDX). El análisis comparativo de la mineralogía de los insectos y de las rocas reveló que la dolomita se restringe al interior de los fósiles. En MEB, los cristales de dolomita presentan formas tubulares que reproducen formas microbianas. Recrecimientos posteriores en los tubos generarían las formas exteriores poliédricas. La precipitación de dolomita estaría propiciada por los microorganismos presentes durante la degradación del insecto, o aportados por los mucilagos de las diatomeas que los incluyen, o incluso por tapices microbianos del fondo del lago. Procesos de sulfato-reducción combinados con la oxidación anaeróbica del metano pudieron facilitar la precipitación de la dolomita.

Palabras clave: fosilización, insectos, diatomitas, biodolomita, MEB.

Geogaceta, 64 (2018), 127-130
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 16 de enero de 2018
Revisión: 6 de abril de 2018
Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

En este trabajo se analiza la formación de dolomita asociada al proceso de fosilización de los insectos que fueron encontrados en el yacimiento de Tresjuncos (Fig. 1A; Bustillo *et al.*, 2017a). Los insectos fósiles están contenidos en lajas de estratos de espesor centimétrico amontonadas en un vertedero situado al sur de la población y que provienen de la excavación de una pequeña trinchera (Fig. 1B). Los insectos hallados son prin-

cipalmente ninfas de libélulas (Fig. 1C), exuvias de pupas de quironómidos, escarabajos y tricópteros, apareciendo también formas indeterminadas. Además de los insectos, el conjunto de fósiles encontrados en dicho yacimiento (plantas, anfibios, crustáceos y diatomeas), así como su excepcional conservación, hacen que este pueda ser considerado como un nuevo *Konservat-Lagerstätte* (Bustillo *et al.*, 2017a).

Los procesos de fosilización descritos en la literatura son muy variables porque

dependen del tipo de biota, de los sedimentos que la incluyen y de su diagénesis. En los depósitos de tipo *Konservat-Lagerstätte*, donde los fósiles presentan especial conservación, es común la neoformación de minerales autigénicos relacionados con la actividad microbiana (Allison, 1988; Martínez-Delclòs *et al.*, 2004; Guerrero *et al.*, 2016). Se pretende en este trabajo definir un tipo de dolomita solo encontrado en los insectos fósiles de este yacimiento y establecer su génesis mostrando su origen microbiano.

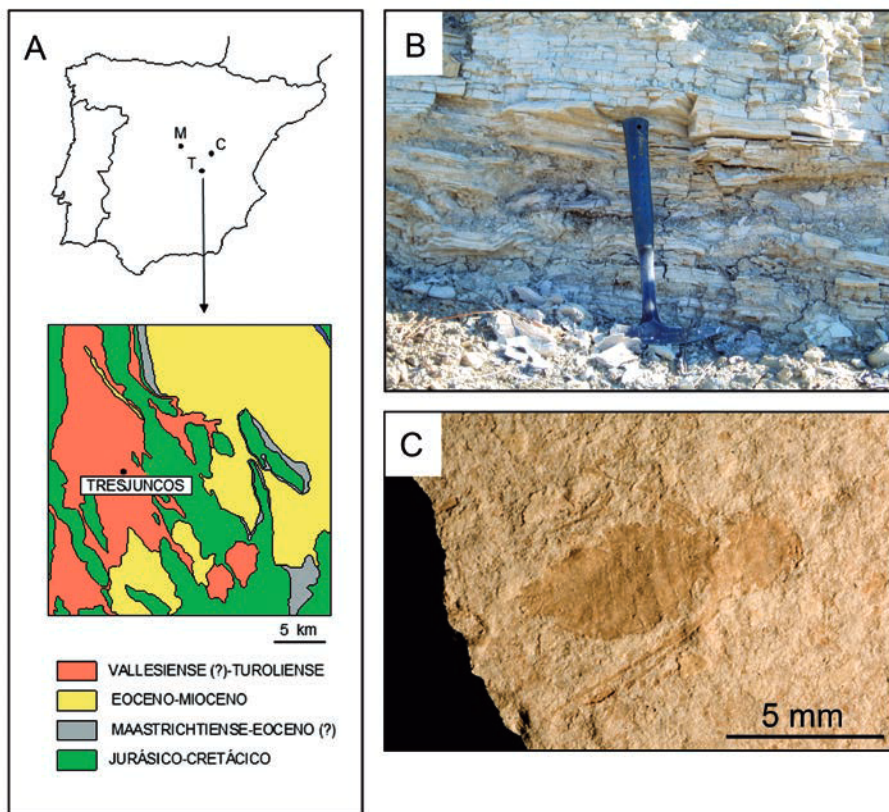


Fig. 1.- A) Mapa de situación de la localidad de Tresjuncos (T), Madrid (M) y Cuenca (C), y mapa geológico, modificado de Hernaiz Huerta y Cabra Gil (1998). B) Afloramiento en la carretera CM-3011 próximo a la población de Tresjuncos. El martillo mide 33 cm. C) Ninfa fósil de libélula sobre una lámina de diatomita. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.-A) Location map of the Tresjuncos village (T), Madrid (M) and Cuenca (C) and geological map, modified from Hernaiz Huerta and Cabra Gil (1998). B) Outcrop at the CM-3011 road near Tresjuncos village. C) Specimen of dragonfly nymph on a diatomaceous lamina. See color figure in the web.

Contexto Geológico

Tresjuncos es una localidad de la provincia de Cuenca, situada geológicamente en el interior del cinturón de pliegues y cabalgamientos de la Sierra de Altomira que separa las cuencas terciarias de Madrid y de Loranca. La sucesión estratigráfica en la que se encuentra el yacimiento de Tresjuncos forma parte de la Unidad V del relleno de la cuenca de Loranca. Esta unidad tiene una edad Vallesiense-Turoliense (Gómez *et al.*, 1996; Bustillo *et al.*, 2017a) y en ella se reconocen depósitos de abanicos aluviales, arcillas y limos rojos con brechas y conglomerados, que en sentido vertical pasan a margas y calizas de ambientes palustres y lacustres (Díaz-Molina y Tortosa, 1996; Hernaiz Huerta y Cabra Gil, 1998). Los insectos están incluidos en capas centimétricas, a su vez finamente laminadas, constituidas por diatomitas, calizas y dolomías (Fig. 1B), siendo más abundantes en las láminas de diatomitas. Se trata de depósitos lacustres Turolienses con facies de ambientes some-

ros y de otros relativamente más profundos en los que se produjeron importantes *blooms* de diatomeas (Bustillo *et al.*, 2017a).

Metodología

El estudio mineralógico de muestras se llevó a cabo con Difracción de Rayos X (DRX), utilizando un Equipo PHILIPS modelo PW1710, equipado con monocromador de grafito. El estudio petrológico fue realizado por microscopía óptica convencional y electrónica de barrido (MEB en alto y bajo vacío, equipo FEI Inspect) con análisis mediante Energía Dispersiva (EDX, equipo OXFORD Analytical Inca).

Caracterización mineralógica y petrológica

En DRX el pico de la dolomita presenta valores alrededor de 2,89, indicando que tiene 42% de moles de $MgCO_3$. (Goldsmith *et al.*, 1961). El índice que mide el grado de ordenamiento, a través de la relación de las

intensidades de los picos a 2,54 Å y 2,40 Å (Hardy y Tucker, 1988), muestra valores alrededor de 0,53. En microscopía óptica de lámina delgada las zonas correspondientes a los insectos fósiles muestran mosaicos de dolomicrosparita con un tamaño de cristal inferior a 40 μm . Los cristales presentan contornos esféricos, ovoideos o tabulares (Fig. 2A) y núcleos a veces oscuros. En MEB se observa claramente que los insectos fosilizados tienen mineralogía y texturas muy diferentes a las de la roca que los incluye (Figs. 2B y C). Larvas de libélula (Fig. 2B), exuvias pupales de quironómidos y otros insectos están constituidos mayoritariamente por mosaicos de dolomita (Figs. 2D y E) en los que se aprecian solo algunas diatomeas muy dispersas. Sin embargo, la roca que los incluye (Figs. 2C y F) está formada fundamentalmente por diatomeas, siendo la especie dominante *Cyclotella iris* de acuerdo con los datos de Bustillo *et al.* (2017a). En ocasiones, arcillas fibrosas y pequeños cristales de calcita, dolomita o yeso constituyen también la roca que los incluye. A partir de la composición en EDX, se determina que las arcillas fibrosas son paligorskita o sepiolita aluminica. Los mosaicos de dolomita están constituidos por cristales tubulares en los que, en ocasiones, se observa el centro hueco (Fig. 2E). En la mayoría de los casos presentan una morfología externa poliédrica consecuencia del desarrollo de pequeños cristales romboédricos incompletos, y alargados en la dirección del tubo (Fig. 2D). Los cristales tubulares tienen longitudes entre 30 y 36 μm , y anchuras entre 8 y 11 μm , aunque minoritariamente se observan también cristales más pequeños. Localmente hay delgadas películas de apariencia biológica entre las formas tubulares (Fig. 2E) pero su composición incluye Si, Al, Mg, Fe y K, lo cual se interpreta como delgados tapices de paligorskita o sepiolita rica en Al. Localmente aparecen también cristales de yeso y barita ($\leq 20 \mu m$) que pueden pasar desapercibidos. Los datos obtenidos por EDX en los cristales de dolomita revelan que además de Ca y Mg existe Si, Al, Fe y en ocasiones S, Ba y Sr. Estos elementos serían consecuencia de la interferencia, en el análisis de la dolomita, de cristales de paligorskita, sepiolita aluminica, yeso y barita que están coexistiendo con la dolomita en el mosaico y que quedan enmascarados en él. Tomando en cuenta los espectros de cristales de dolomita que tiene cantidades de Al pequeñas

(alrededor del 1% en peso en elementos) y no presentan S, se encuentra que las relaciones Mg/Ca, obtenidas a partir del porcentaje en peso en elementos, varían entre 0,46 y 0,55. Localmente sobre la larva de la libélula y otros insectos fósiles se observan zonas muy oscuras superpuestas a los mosaicos de dolomita. Los datos obtenidos por EDX revelan que en estas zonas existe materia orgánica, ya que aparece una alta concentración de C, y que a su vez la proporción de S es mayor que en el mosaico de dolomita, presentando una relación ele-

mental de S/Ca en torno a 0,38, en términos de porcentaje en peso.

Discusión

La cantidad de dolomita encontrada en los insectos es muy superior a la de la diatomita que los incluye (Fig. 2C), donde es muy minoritaria y presenta texturas diferentes. Por lo tanto, hay que considerar que la formación de dolomita tubular está ligada al proceso de fosilización de los insectos. Las láminas diatomíticas que

incluyen los insectos están compuestas principalmente por valvas de *Cyclotella iris* formadas como consecuencia de grandes y rápidas proliferaciones de diatomeas en primavera o verano (Bustillo *et al.*, 2017a). Estas grandes proliferaciones de diatomeas facilitarían un rápido enterramiento que podría parar la degradación inicial de los insectos, promoviendo la preservación de las partes blandas que se conservarían como residuos de carbono, en un sistema semi-cerrado consecuencia de las diatomeas y sus mucilagos (Allison *et al.*, 2008). Otra posibilidad es considerar que tapices microbianos, formados en el fondo del lago, envuelven los insectos y participan en su fosilización (Martinez-Delclòs *et al.*, 2004). Guerrero *et al.* (2016) entre otros, consideran que los tapices microbianos del fondo de lago pueden generar envueltas alrededor de la biota, produciendo condiciones anóxicas, y una mineralización bioinducida. En el proceso de fosilización que sufren los insectos hay que pensar en la influencia microbiana, ya que además de los biofilms y los mucilagos de las diatomeas, existen microorganismos generados durante la degradación del insecto dentro del depósito. La dolomita se formaría durante la diagénesis temprana y estaría facilitada en parte por el proceso de degradación de la materia orgánica. Roberts *et al.*, (2013) detallan que la precipitación microbiana de dolomita se puede producir a través de diferentes caminos como son la sulfato-reducción, la metanogénesis, la metanotrofia, la sulfatooxidación, o la respiración anaeróbica, ya que todos estos procesos promueven la creación de disoluciones supersaturadas con respecto a la dolomita. La descomposición de carbono orgánico en un ambiente anóxico conduce a la formación de iones bicarbonato que pueden reaccionar con los iones presentes en el fluido intersticial y producir carbonatos autigénicos (Allison, 1988). La precipitación de carbonatos ricos en Mg inducida a través de procesos microbianos de sulfato-reducción ha sido explicada desde hace varios años (Vasconcelos *et al.*, 1995, entre otros). La concentración de S en la materia orgánica que todavía se conserva en los insectos estudiados sugiere que existió un proceso de sulfato-reducción dentro del insecto. Procesos de oxidación anaeróbica del metano acoplados a procesos de sulfato reducción (Nauhaus *et al.*, 2002), pudieron facilitar la formación de dolomita.

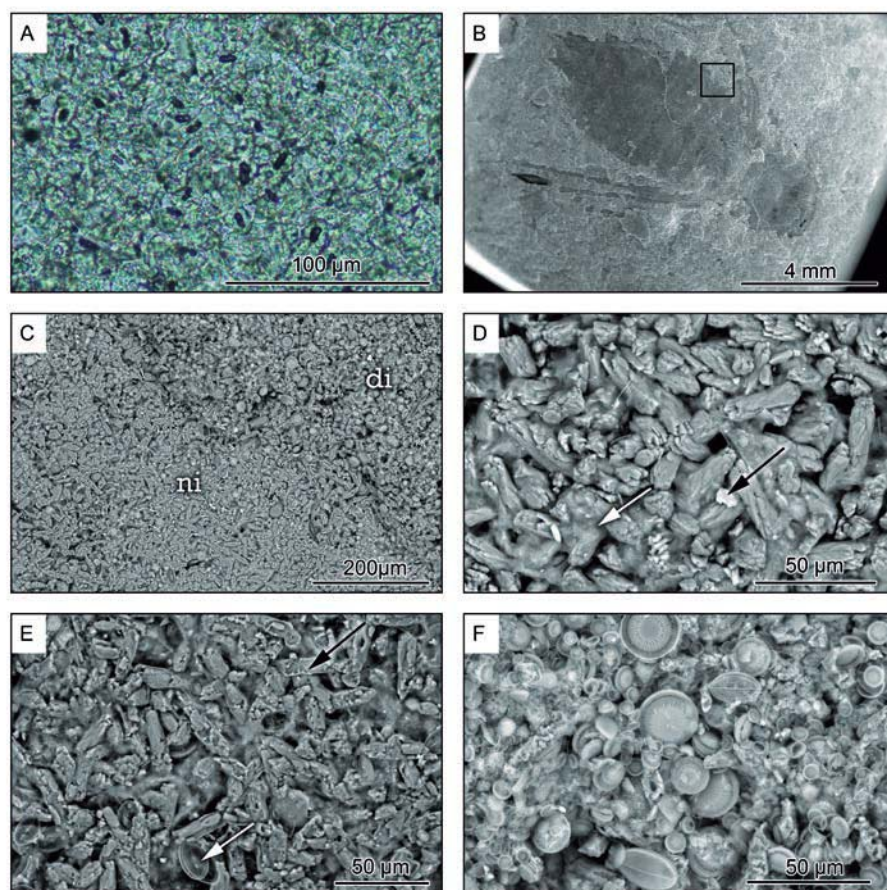


Fig. 2.- A) Mosaico dolomicroesparítico que constituye los insectos fósiles. Algunos cristales muestran núcleos oscuros. Microscopía óptica, nicóles paralelos. B) Visión general de una ninfa fósil de libélula incluida en diatomita. MEB. C) Detalle de la foto anterior (zona recuadrada), donde se ve un denso empaquetamiento de cristales tubulares de dolomita en la zona correspondiente a la ninfa (ni) y un predominio de diatomeas en la zona circundante (di). MEB. D) Detalle de los cristales tubulares de dolomita y su morfología externa poliédrica. Entre los cristales pueden observarse películas de arcillas fibrosas magnesianas (flecha blanca), y algún cristal muy pequeño de yeso (flecha negra). MEB. E) Mosaico de dolomita y alguna diatomea dispersa (flecha blanca) en un insecto indeterminado. Se observa que los cristales pueden presentar centros huecos (flecha negra). MEB. F) Detalle de la diatomita que incluye los insectos. *Cyclotella iris* es la especie dominante. MEB. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- A) Dolomicrosparitic mosaic that constitute fossil insects. Some crystals show dark nucleus. Optical microscopy, planed polarized light. B) Fossil dragonfly nymph included in a diatomite. SEM. C) Detail of the previous photo (boxed area). A dense packing of dolomite tubular crystals occurs in the nymph (ni) and a predominance of diatoms appear in the surrounding area. SEM. D) Detail of the dolomite mosaics of the nymph. The tubular crystals show polyhedral external morphology. Thin films of magnesian fibrous clays (white arrow) and scarce very small gypsum crystals (black arrow) are between the dolomite crystals. SEM. E) Dolomite mosaic with some scattered diatom (white arrow) in an indeterminate insect. Some crystals show hollow centers (black arrow). SEM. F) Detail of the diatomite that includes insects. *Cyclotella iris* is the dominant species. SEM. See color figure in the web.

Trabajos actuales han demostrado que células microbianas y sus EPS (substancias poliméricas extracelulares) son superficies que facilitan la nucleación de dolomita, pero no están claros los mecanismos específicos de nucleación. Se sabe que sirven como superficies de nucleación, de crecimiento epitaxial o como superficies de grupos funcionales que catalizan los grados de crecimiento (Roberts *et al.*, 2013). Aunque en la mayoría de los trabajos las morfologías microbianas expuestas son formas esféricas o globulares, también aparece en algunos casos formas tubulares correspondientes a bacterias (Allen *et al.*, 2009), algas u hongos. Cristales tubulares de dolomita con morfología parecida han sido descritos por Bustillo *et al.* (2017b) en secuencias carbonato-yesíferas de depósitos lacustres poco profundos, en el Paleógeno de la cuenca de Almazán. De acuerdo con estos autores estos cristales se formarían como consecuencia de procesos de dolomitización de películas bacterianas o microalgas. La dolomita precipitaría directamente sobre las células microbianas y sus vainas con forma de tubo, respetando su morfología. Las células microbianas y sus EPS actuarían como lugar de nucleación de la dolomita (Bustillo *et al.*, 2017b). Posteriormente al proceso inicial de formación de dolomita, la precipitación continuaría y se producirían recrecimientos de dolomita en los tubos, dando lugar a la forma exterior poliédrica de los cristales observados en MEB (Figs. 2D y E). Aunque la formación de dolomita microbiana puede ocurrir en diferentes ambientes, es un proceso frecuentemente observado en ambientes salinos. Dentro del insecto este ambiente salino se reflejaría por los pequeños cristales de yeso encontrados y por la presencia de Sr y Ba detectada en los análisis de EDX. En estas condiciones, la acumulación de EPS y la precipitación de minerales evaporíticos (tales como el yeso) capturan iones Ca, y por lo tanto incrementan la relación Mg/Ca en los componentes microbianos (Calça *et al.*, 2016).

Conclusiones

La dolomitización generada durante el proceso de fosilización de los insectos se produjo por precipitación directa de dolomita sobre células microbianas. Los cristales presentan formas tubulares reproduciendo la morfología de las células, aunque recrecimientos posteriores de dolomita en los tubos generarían las formas exteriores poliédricas. La precipitación mineral sería propiciada por los microorganismos que se generan en el insecto durante su degradación, o aportados por los mucilagos de las diatomeas que los incluyen o por los tapices microbianos del fondo del lago. La dolomita se formaría durante la diagénesis temprana y estaría facilitada por el proceso de degradación de la materia orgánica. Dentro del insecto se reflejaría la existencia de un ambiente salino por los pequeños cristales de yeso encontrados y por la presencia de Sr y Ba detectada en los análisis de EDX. Procesos de sulfato-reducción combinados con la oxidación anaeróbica del metano podrían facilitar la precipitación de la dolomita.

Agradecimientos.

Agradezco a todo el equipo que ha trabajado sobre el yacimiento de Tresjuncos, y en especial a la Dra. Margarita Díaz Molina, porque sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible. Igualmente quiero agradecer a los editores de la revista y a los Dres. Ildefonso Armenteros y Alvaro Rodríguez-Berriguete los comentarios y sugerencias aportadas que han contribuido a la mejora del manuscrito. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2014-54818-P del MINECO.

Referencias

- Allen, M.A., Goh, F., Burns B.P. y Neilan B.A. (2009). *Geobiology* 7, 82–96.
 Allison, P.A. (1988). *Paleobiology* 14, 331–344.
 Allison, P.A., Maeda, H., Tuzino, T. y Maeda, Y.

(2008). *Palaios* 23, 260–266.

- Bustillo, M.Á., Díaz-Molina, M., López-García, M.J., Deldós, X., Peláez-Campomanes, P., Peñalver, E., Rodríguez-Talavera, R. y Sanchiz, B. (2017a). *Journal of Iberian Geology* 43, 395–411.
 Bustillo, M.A., Armenteros, I. y Huerta, P. (2017b). *Sedimentology* 64, 1147–1172.
 Calça, C.P., Fairchild, T.R., Cavalazzi, B., Hachiro, J., Setembrino, P., Gonzalez Huila, M.F., Toma, H.E. y Araki, K., (2016). *Sedimentary Geology*, 335, 120–135.
 Díaz-Molina, M. y Tortosa, A. (1996). En: *Tertiary basins of Spain: the stratigraphic record of crustal kinematics* (P. Friend y C. Dabrio, Eds.), Cambridge University Press. Cambridge, U.K., 300–307.
 Goldsmith, J.R., Graf, D.L. y Heard, H.C. (1961). *American Mineralogist* 46, 453–457.
 Gómez, J.J., Díaz-Molina, M. y Lendínez, A. (1996). En: *Tertiary basins of Spain: the stratigraphic record of crustal kinematics* (P. Friend y C. Dabrio, Eds.), Cambridge University Press., Cambridge, U.K., 277–286.
 Guerrero, C.M., Lopez-Archilla, A.I.L. e Iniesto, M. (2016). En: *Las Hoyas: A Cretaceous Wetland: A multidisciplinary synthesis after 25 years of research on an exceptional fossil Lagerstätte from Spain*. Friedrich Verlag, 220–228.
 Hardy, R.G. y Tucker, M.E. (1988). En: *Techniques in Sedimentology* (M.E. Tucker, Ed.), Blackwell Science, Oxford, U.K., 191–228.
 Hernáiz Huerta, P.P. y Cabra Gil P. (1998). *Mapa Geológico de España 1:50.000, Hoja 661*, ITGME, Madrid.
 Martínez-Deldós, X., Briggs, D.E.G. y Peñalver E. (2004). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 203, 19–64.
 Nauhaus, K., Boetius, A., Krüger, M. y Widdel, F. (2002). *Environmental Microbiology* 4, 296–305.
 Roberts, J.A., Kenward, P.A., Fowle, D.A., Goldstein, R.H., González, L.A. y Moore, D.S. (2013). *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 14540–14545.
 Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D. y Tien, A.J. (1995). *Nature* 377, 220–222.