

Dolomita bacteriana en facies carbonato-yesíferas de lagos efímeros (Formación Deza, Eoceno superior, Cuenca de Almazán)

Bacterial dolomite in ephemeral lacustrine carbonate-gypsum facies (Deza Formation, upper Eocene, Almazán Basin)

M^a Ángeles Bustillo¹, Ildefonso Armenteros² y Pedro Huerta²

¹ Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC. C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España. abustillo@mncn.csic.es

² Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, 37071 Salamanca, España. ilde@usal.es; phuerta@usal.es

ABSTRACT

The lower sequence of the Deza Formation represents an ephemeral carbonate lacustrine environment revealed by the presence of limnic fossil and evidence of dry periods marked by the presence of numerous carbonate pseudomorphs, after lenticular interstitial gypsum crystals. In this work, the results of a petrological study of some dolomite facies in the lower sequence are shown to highlight the characteristics of dolomite crystals and to demonstrate their origin by biomineralization. The dolostones have massive or grumelar texture, with microfossils (gastropods and charophytes less than 2%) and carbonate pseudomorphs (calcite or dolomite) after interstitial lenticular gypsum crystals (20-60%); they have always palygorskite as cement and may have undergone dedolomitization and silicification. Under SEM dolomite crystals are cylindrical, with sizes up to 40 microns in high. Due to their concentric inner vacuolar structure, high fluorescence, and the occasional occurrence of "dumbbell" forms, the dolomite is interpreted as formed as a result of sulfate reducing bacteria and EPS activity. This dolomite occurred in a micrite/biomicroite mud with interstitial gypsum crystals formed during drought periods. The biodolomite was formed at the expenses of the original calcareous matrix by replacement of gypsum crystals.

Key-words: dolostone, gypsum, lacustrine, sulphate-reduction, biodolomite.

RESUMEN

La secuencia inferior de la Formación Deza representa un ambiente carbonático lacustre efímero puesto de manifiesto por la presencia de fósiles límnicos y evidencias de desecación periódica marcadas por la existencia de numerosos pseudomorfos carbonáticos de cristales lenticulares de yeso intersticial. En este trabajo se muestran los resultados del estudio petrológico de determinadas facies dolomíticas de la secuencia inferior para resaltar el carácter de los cristales de dolomita y demostrar su origen por biomineralización. Las dolomías presentan textura masiva o grumelar con menos del 2% de microfósiles (gasterópodos, y caráceas) y entre un 20 y un 60% de pseudomorfos carbonáticos (calcita o dolomita) de cristales de yeso; siempre tienen palygorskita como cemento y pueden presentar evidencias de procesos de dedolomitización y silicificación. Los cristales de dolomita en MEB son cilíndricos con tamaños de hasta 40 µm de altura. Debido a su estructura interior vacuolar concéntrica, alta fluorescencia, y en ocasiones, su forma "en mancuerna" se interpreta que se originaron en relación con bacterias sulfato-reductoras y sus EPS. Esta dolomita precipitó en una micrita/biomicroita con cristales de yeso intersticial formados en épocas de emersión. La biodolomita se formó por remplazo de la matriz calcárea original y del yeso.

Palabras clave: dolomía, yeso, lacustre, sulfato-reducción, biodolomita.

Geogaceta, 59 (2016), 15-18
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 26 de junio de 2015
Fecha de revisión: 20 de octubre de 2015
Fecha de aceptación: 27 de noviembre de 2015

Introducción

La Formación Deza (Huerta, 2007) se localiza en la Cuenca de Almazán al sureste de la Cuenca del Duero. La secuencia inferior de esta formación en el área meridional (Cihuela) representa un ambiente lacustre efímero (Armenteros y Bustillo, 1996, Armenteros *et al.*, 2015), puesto de manifiesto por la presencia de fósiles límnicos y evidencias de desecación periódica ('tepees', grietas desecación y desarrollo de yeso intersticial, pos-

teriormente remplazado por carbonatos). Los primeros tramos de esta secuencia inferior muestran una serie de capas de dolomías con diferentes texturas y estructuras, que se caracterizan por presentar pseudomorfos de cristales lenticulares de yeso, además de estar afectadas por procesos de calcitización y silicificación (Armenteros y Bustillo, 1996, Armenteros *et al.*, 2015). En este trabajo se muestran los resultados de un estudio petrológico de determinadas capas de dolomías de la secuencia inferior por pre-

sentar cristales de dolomita hasta ahora no descritos y demostrar su origen por biomineralización.

Marco geológico y características generales de las dolomías

En el sector sureste de la Cuenca de Almazán (área de Cihuela-Embid) la Formación Deza aflora a lo largo de un anticlinal de eje SE-NW (Huerta, 2007), por encima de los materiales del Cretácico Superior (Fig. 1).

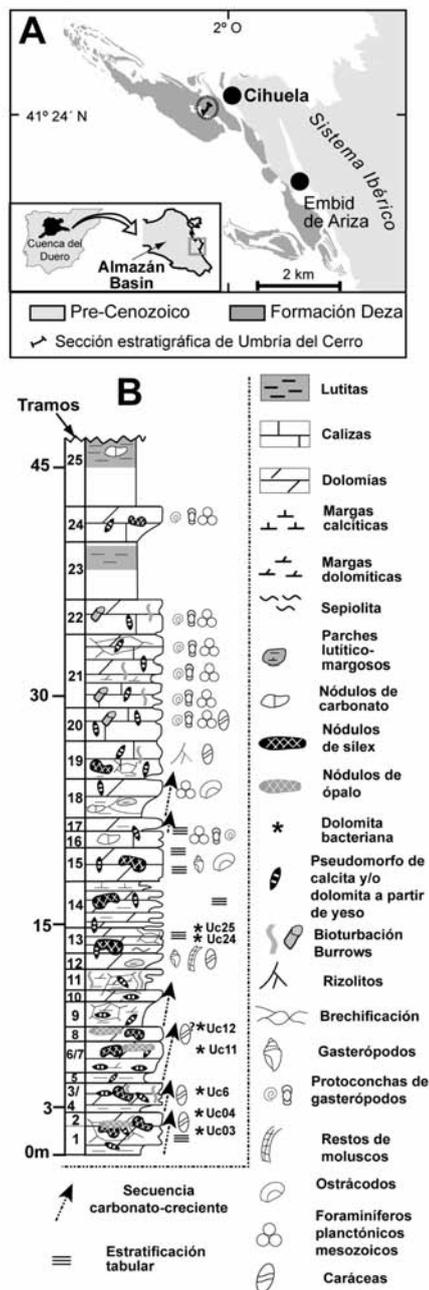


Fig. 1.- A) Situación de la sección eocena estudiada dentro de la Formación de Deza. B) Secuencia inferior de la sección estratigráfica de Umbría del Cerro con sus principales características sedimentológicas y situación de las muestras estudiadas.

Fig. 1.- A) Situation of the studied Eocene section in the Deza Formation. B) Lower sequence of the stratigraphic section of Umbría del Cerro with their main sedimentologic characteristics and position of the studied samples.

En la zona de estudio (área de Cihuela, sección de Umbría del Cerro) la unidad alcanza un espesor de 190 m y está constituida por cinco secuencias sedimentarias de unos 40 metros de espesor; estas secuencias presentan facies de lutitas ana-

ranjadas (con excepción de la primera secuencia en la que son grises), y de margas y calizas acompañadas por dolomías y margas dolomíticas fundamentalmente en la secuencia inferior, en la que se centra este trabajo.

Las dolomías, objeto de estudio no tienen de visu características diferentes a los otros niveles dolomíticos de la primera secuencia. Presentan tono blanco, beige o marrón claro y se presentan en capas entre 0,5 m y 1 m de espesor (Fig. 2), pudiendo mostrar laminación difusa, e incluso formas de pequeños pseudoanticlinales que pueden interpretarse como 'tepees'. Pueden tener pseudomorfo carbonáticos de cristales lenticulares de yeso, y estructura nodular o brechoide. Muy escasamente se advierte a visu alguna forma de gasterópodo.

Metodología

El estudio mineralógico se llevó a cabo con Difracción de Rayos X (DRX), mediante diagramas de polvo total, utilizando un Equipo PHILIPS modelo PW1710, equipado con monocromador de grafito. Los moles de CaCO_3 y % en la dolomita fueron estimados midiendo la posición del pico d_{104} de la dolomita en relación a un standard de fluorita (Goldsmith *et al.*, 1961). El grado de ordenación fue estimado en DRX por la relación de alturas entre los picos d_{015} y d_{110} (Hardy y Tucker, 1988). Mediante micro-Raman, utilizando un microscopio confocal con espectrómetro Thermo Fisher DXR, se determinó la mineralogía puntual sobre cristales específicos. El estudio petrológico fue realizado por microscopía óptica convencional con fluorescencia y catodoluminiscencia. Los análisis de fluorescencia se llevaron a cabo en un microscopio confocal Leica TCS SPE-DM 5500 Q con láser de 488 nm. En catodoluminiscencia se usó un sistema de cátodo frío (Cold-CL) 8.200mk3 acoplado a un microscopio Nikon Labophot, y cámara de vacío sobre la platina. En microscopía electrónica de barrido (MEB), se trabajó sobre fragmentos de muestras metalizadas con oro, con un equipo FEI Inspect, realizándose a la vez análisis químicos puntuales por energía dispersiva (EDX), con un equipo OXFORD Inca. Los análisis de Longitud de onda se realizaron con el detector WDS (sigla de Wave length Dispersive X-ray Spectroscopy) acoplado un microscopio electrónico FEI QUANTA 200.

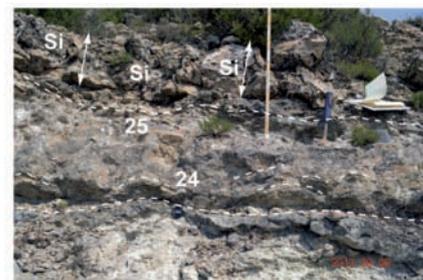


Fig. 2.- Aspecto de una capa de dolomía que contiene dolomita bacteriana (muestras 24 y 25, Fig. 1). Sobre ésta, se dispone una capa con nódulos de sílex (Si).

Fig. 2.- Aspect of a dolomite bed including bacterial dolomite (samples 24 and 25, Fig. 1). Above it, a bed with chert nodules (Si) is disposed.

Caracterización mineralógica y petrológica

Las dolomías estudiadas pueden tener cantidades variables de calcita localizadas en grietas y en pseudomorfos de cristales de yeso. El pico de dolomita muestra en DRX valores entre 2,8787 y 2,8732 indicando que pueden tener algo de exceso en Mg ($\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{52}$), y su ordenación es baja, ya que presentan índices entre 0,51 y 0,55.

En el microscopio petrográfico, las dolomías presentan textura masiva o grumelar con microfósiles ($\leq 2\%$) (gasterópodos y carofitas), y en ellas se observa entre un 20 y un 60% de pseudomorfos carbonáticos (calcita o dolomía) de cristales de yeso (Fig. 3A), que tienen tamaños desde micro ($< 50 \mu\text{m}$) a mesocristalino ($50-500 \mu\text{m}$), siendo escasos los macrocristalinos ($> 500 \mu\text{m}$). Las dolomías pueden presentar evidencias de procesos de dedolomitación y aparece esparita en grietas y en las formas lenticulares correspondientes a yesos. Los procesos de silicificación afectan a todos los componentes descritos.

Los cristales de dolomita constituyen una matriz de dolomicroesparita, o están como cristales, dispersos o apiñados, incluidos en cristales mayores de esparita que reemplazaron los pseudomorfos carbonáticos de cristales lenticulares de yeso o rellenaron los moldes de microfósiles. Presentan secciones que varían desde perfectamente esféricas a elípticas o tubulares (Fig. 3B), con tamaños de hasta $40 \mu\text{m}$ en su longitud máxima. En su interior es frecuente ver núcleos oscuros, y a veces parecen tener estructura fibrosa. En algunos niveles estos cristales se muestran opacos. El estudio mediante micro-Raman de los cristales opacos revela la presencia conjunta de dolomita y calcita, además de magnetita, por lo

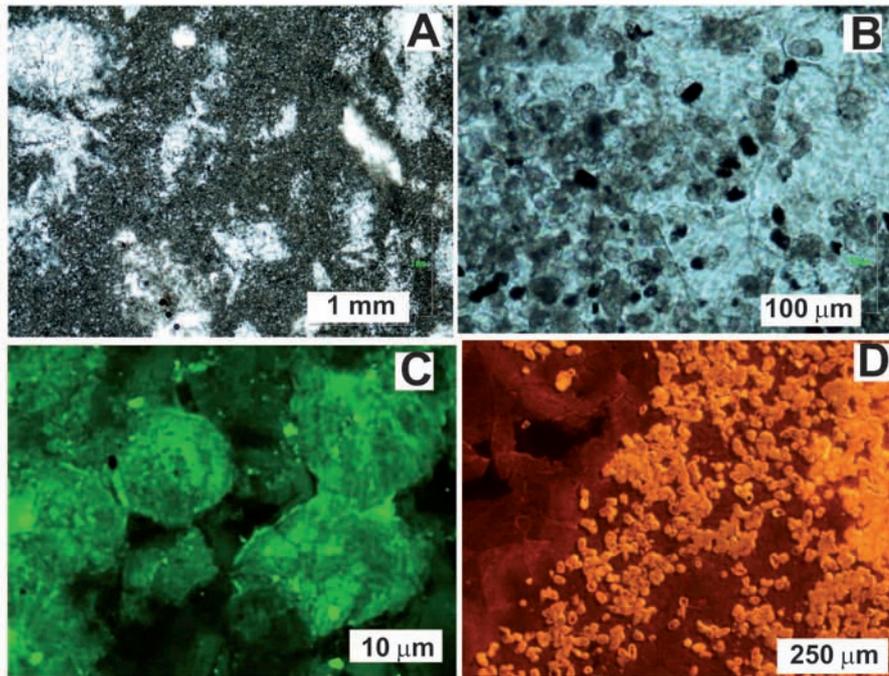


Fig. 3.- Características microscópicas de las dolomías, en sección delgada. A) Dolomía con restos de moldes calcíticos de microfósiles y pseudomorfos calcíticos de cristales lenticulares de yeso. Nícoles paralelos. B) Secciones esféricas, elípticas y elongadas de biodolomita sobre pseudoesparita; algunas son opacas. Nícoles paralelos. C) Características fluorescentes después de la excitación con láser (488 nm) de biodolomita (verde brillante, alta fluorescencia) incluida en calcita (baja fluorescencia). D) Diferencias en CL de la biodolomita (color amarillo brillante) y la calcita (tonos rojos apagados).

gypsum crystals. Parallel nicols. B) Close view of spherical, tubular and elliptical sections of the biotomite crystals on pseudoesparite; some of them are opaque. Parallel nicols. C) Fluorescence features after laser excitation (488 nm) of biotomite (bright green; high fluorescence) included in calcite (low fluorescence). D) Differences of CL features of biotomite (bright yellow) and calcite (dark red).

que se considera que han sufrido parcial dedolomitización conservando su forma.

En microscopia confocal con fluorescencia, los cristales de dolomita manifiestan mayor fluorescencia que la calcita en la que están incluidos (Fig. 3C). En catodoluminiscencia estos cristales se caracterizan por presentar una luminiscencia brillante amarillenta, quedando patente una estructuración interna concéntrica con mayor y menor luminiscencia y un mayor resalte del borde exterior que siempre es más luminiscente, y de color amarillo brillante. Los cristales de calcita que incluyen los cristales de dolomita tiene luminiscencia homogénea apagada con tonos pardo rojizos (Fig. 3D).

Características en el Microscopio Electrónico de Barrido y análisis por Energía Dispersiva (EDX) y longitud de onda (WDS)

Los cristales de dolomita tienen forma de cilindro (Figs. 4A y B) con dimensiones hasta 40 µm de longitud y 15 µm de diámetro. Presentan un interior vacuolar con una estructu-

ra de anillos concéntricos discontinuos, que se observa bien en las secciones esféricas transversales de los cilindros (Fig. 4A). Su parte exterior es poliédrica porque está formada por la aglomeración de cristales romboédricos incompletos (Fig. 4B) (dolomita en alcachofa de Khalaf, 1990). Ocasionalmente se pueden encontrar secciones longitudinales del cilindro, donde puede observarse formas "en mancuerna" ("dumbbell") (Fig. 4A). Los cilindros están a su vez recubiertos por una película de arcillas fibrosas (Fig. 4B), existiendo la posibilidad de una mezcla con biofilms, ya que se detectó gran proporción de C en energía dispersiva (EDX). Además de estas películas arcillosas existe también en las dolomías un cemento de arcillas fibrosas.

Los cristales cilíndricos constituyen la masa general de las dolomías pero también aparecen aislados o apiñados dentro de cristales de calcita, presentando en este caso la misma composición y forma que los de la masa general. Los análisis puntuales mediante EDX revelan la presencia mayoritaria de C, Ca, Mg, con cantidades menores y no siempre presentes de Si, Al, Na y S. El contenido en Si, Al

y parte del Mg, proviene de la presencia de arcillas fibrosas, que son interpretadas como paligorskita por su composición y morfología. Los mapas de distribución de elementos químicos realizados con EDX indican que el Na está asociado con el C y Mg por lo que estaría incluido en la dolomita, y que el S podría asociarse al Ca, que muestra una dispersión muy homogénea e independiente de la del C. Se interpreta que el S y parte del Ca podrían corresponder a relictos de yeso no identificados en MEB. Por otra parte, no se puede descartar la presencia de S libre en forma de microglóbulos. Los análisis más precisos realizados por WDS revelan que los cilindros de dolomita tienen siempre Na, frecuentemente Fe y Mn, y bastantes veces Ba y Sr. Las relaciones Mg/Ca, obtenidas a partir del porcentaje en peso, varían entre 0,33 y 0,36.

Discusión

La secuencia inferior de la Formación Deza en el área de Cihuela representa un medio lacustre carbonatado efímero, con etapas de desecación, donde tuvieron lugar diferentes procesos de formación de yesos, dolomitización, calcitización-dedolomitización y silicificación (Armenteros y Bustillo, 1996; Armenteros *et al.*, 2015). La sucesión de procesos reconocida, a través de la mineralogía y el estudio de las relaciones texturales, ha permitido definir alternancias de etapas áridas con otras más húmedas (Armenteros *et al.*, 2015). Los cristales cilíndricos de dolomita sólo se han encontrado en determinados niveles de dolomía de la secuencia inferior de la Formación Deza pero en ellos su presencia es mayoritaria. Los cristales cilíndricos aparecen: i) en una matriz que pudo ser micrita/biomícrita, ii) en los pseudomorfos calcíticos de cristales lenticulares de yeso, y iii) en el exterior de los rellenos calcíticos de moldes de microfósiles. La secuencia de procesos postsedimentarios que se pueden proponer para las dolomías estudiadas son: 1) formación de yeso intersticial en una matriz micrita-biomícrita; 2) dolomitización general de la micrita/biomícrita y remplazo parcial de yesos lenticulares por dolomicroesparita; 3) calcitización de yesos y procesos locales de dedolomitización, y 4) silicificación.

Cristales de dolomita con secciones de similar textura y composición a los aquí mostrados han sido descritos por Ayllón *et al.* (2007) sobre yesos, e interpretados como consecuencia de procesos de biomineralización por comunidades de cianobacterias endolíticas, por colonización microbiana del yeso durante pe-

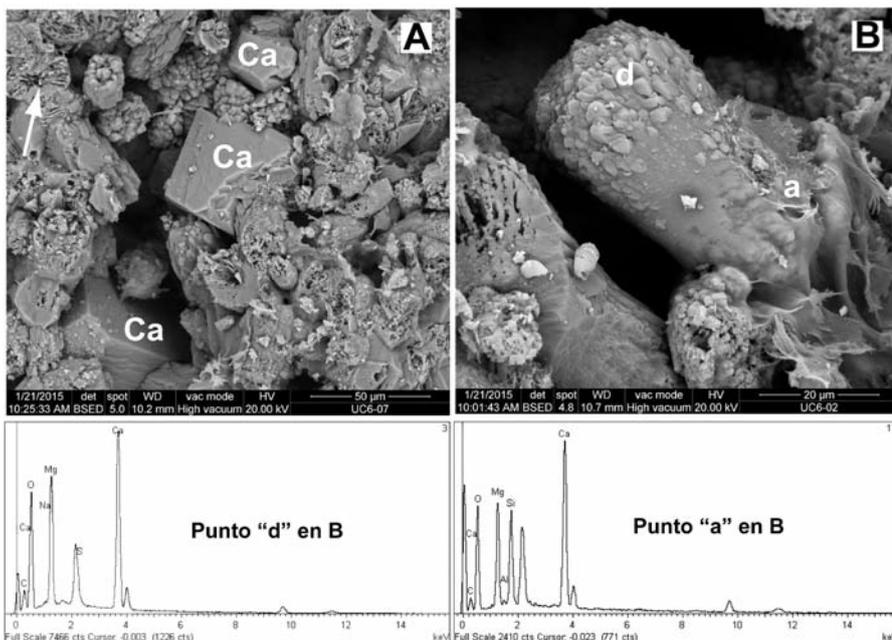


Fig. 4.- Características en MEB de los cristales cilíndricos de biodolomita. A) Matriz de la dolomía formada por cristales cilíndricos que muestran un interior vacuolar de anillos concéntricos discontinuos; entre los cilindros aparece calcita (Ca). Morfología en "marcuerna" (flecha). B) Detalle de los cilindros y su composición en EDX. La superficie exterior del cilindro muestra aglomeración de cristales romboédricos pequeños e incompletos de dolomita y está parcialmente recubierto por un film de naturaleza arcillosa (paligorskita).

concentric rims; between cylinder crystals calcite crystals are found (Ca). Dumbbell morphology (arrow). B) Close view of cylinder crystals. The exterior shows agglomeration of small incomplete rhombohedral dolomite crystals. The exterior is partially covered by a thin film of fibrous nature (paligorskite).

riodos de interrupción de la precipitación de esta fase en el lago. Estos cristales de dolomita presentan también alta fluorescencia, como sucede en los cristales cilíndricos aquí descritos. Las células bacterianas y sus EPS (sustancias exopoliméricas) actuarían como núcleos para la precipitación de la dolomita (Ayllón *et al.* (2007). Los cilindros de dolomita son también idénticos a los descritos como biomorfos por Leguey *et al.* (2010) en capas de sepiolita con yeso y sílex correspondientes a sedimentos lacustres poco profundos o llanuras de inundación en el Mioceno de la Cuenca de Madrid. El interior vacuolar de los cristales cilíndricos es morfológicamente similar a la estructura de EPS descrita por Baumgartner *et al.* (2006) en matas algales de ambientes salinos poco profundos ("salt pans"). De acuerdo con estos autores una calcita rica en Mg precipita inicialmente en la estructura alveolar del EPS y progresivamente la estructura orgánica va siendo reemplazada por la calcita magnesiana. En el caso de los cristales cilíndricos de la Formación Deza, podría tratarse de precipitación de dolomita. Krause *et al.* (2012) describen una estructura porosa similar en la nucleación bacteriana de dolomita sobre EPS de bacterias sulfato-reductoras bajo condiciones anóxicas con salinidad similar a la del agua de mar actual. Por otra parte la dolomita con forma "en man-

cuerna", se ha encontrado en cultivos de bacterias sulfato-reductoras (Warthmann *et al.*, 2000). El mecanismo detallado por el que las bacterias reductoras facilitan la precipitación de la dolomita ha sido muy discutido en la literatura (Corzo *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2015, entre otros), considerándose, en general, que los cambios químicos en el microambiente alrededor de la célula bacteriana y sus EPS, junto con la alta salinidad, tienen un papel esencial, ya sea como soporte o como catalizador.

Conclusiones

Los cristales de dolomita analizados se hallan en facies carbonatadas de lagos efímeros. La dolomitización se produjo sobre un barro de micrita/biomícrita con cristales de yeso intersticial formados en épocas de emersión. Los cristales son autigénicos, de formas cilíndricas, pero complejos en su interior por su estructura vacuolar concéntrica, y en ocasiones presentan formas longitudinales "en mancuerna". Son interpretados como consecuencia de procesos de sulfato-reducción debidos a la actividad de bacterias y a la presencia de EPS asociadas. La biodolomita se formó sobre los carbonatos y también directamente sobre el yeso, originando en él un remplazamiento parcial. Los restos de yeso posteriormente fueron calcitizados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través de los proyectos MINECO CGL2011-27826-02 y CGL2014-54818-P. Los autores agradecen los comentarios y sugerencias realizados por las Dras. Andrea Martín y Arantxa Luzón que han permitido mejorar la versión preliminar de este artículo.

Referencias

- Armenteros, I. y Bustillo, M.A. (1996). *Geogaceta* 20, 266-269.
- Armenteros, I., Bustillo, M.A. y Huerta, P. (2015). *Geogaceta* 57, 11-14.
- Ayllón-Quevedo, F., Souza-Egipsy, V., Sanz-Montero, M.E. y Rodríguez-Aranda, J.P. (2007). *Sedimentary Geology* 201, 212–230.
- Baumgartner, L.K., Reid, R.P., Dupraz, C., Decho, A.W., Buckley, D.H., Spearf, J.R., Przekop, K.M. y Visscher, P.T. (2006). *Sedimentary Geology* 185, 131-145.
- Corzo A., Luzón A., Mayayo M. J., Van Bergeijk S. A., Mata P. y García de Lomas J. (2005). *Geomicrobiology Journal* 22, 283-298.
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L., y Heard, H.C. (1961). *American Mineralogist* 46, 453-457.
- Hardy, R.G., y Tucker, M.E. (1988). En: *Techniques in Sedimentology* (M.E. Tucker, Ed.), Blackwell Science, Oxford, U.K., 191–228.
- Huerta, P. (2007). *El Paleógeno de la cuenca de Almazán*. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, 340 p., Anexo 1 (mapa y cortes geológicos), Anexo 2 (150 p).
- Khalaf, F.I. (1990). *Sedimentary Geology* 68, 223-239.
- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., Sánchez-Román, M., McKenzie, J.A. y Treude, T. (2012). *Geology* 40, 587-590.
- Leguey, S., Ruiz de Leon, D., Ruiz, A.I. y Cuevas J. (2010). *American Journal of Science* 310, 165–193.
- Warthmann, R., van Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A. y Karpoff, A.M. (2000). *Geology* 28, 1091-1094.
- Zhang, F., Xu, H., Shelobolina, E.S., Koinishi, H., Converse, B., Shen, Z. y Rodden, E.E. (2015). *American Mineralogist* 100, 483-494.