

Formación de barita y una variedad de carbonatos magnésicos en algas verdes continentales

M. Esther Sanz-Montero (1*), Pablo del Buey (2), Óscar Cabestrero (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España).

* corresponding author: mesanz@ucm.es

Palabras Clave: Barita, Dolomita, Intracelular, *Spirogyra*, Lagunas. **Key Words:** Barite, Dolomite, Intracellular, *Spirogyra*, Lakes.

INTRODUCCIÓN

La producción de carbonatos por las algas verdes carofitas ha sido ampliamente documentada fundamentalmente en lagos de aguas dulces continentales. Los tipos de carbonatos precipitados pueden variar y los mecanismos de precipitación incluyen la nucleación exterior y la precipitación bioinducida en las paredes celulares y en los oogonios (Anadón et al., 2002). En esta misma línea, Del Buey y Sanz-Montero (2022) han descrito la precipitación intracelular y polimineral de dolomita y otros carbonatos magnésicos en el género *Spirogyra* (Zygnematophyceae, Charophyta). Por otro lado, aunque escasamente descrita, la biomineralización de barita ha sido reconocida en algas verdes de agua dulce, entre las que se encuentra el alga *Spirogyra* (Barbosa et al., 2022). Se desconocen las causas que desencadenan la producción de barita por parte de las algas. Se alude a su uso como sensor de gravedad, debido a la alta densidad del mineral, y a que ayuda a contrarrestar los efectos tóxicos del bario (Barbosa et al., 2022). En cualquiera de los casos, la precipitación de la barita tiene implicaciones en el ciclo geoquímico del bario que apenas ha sido explorado en ambientes lacustres continentales de alta alcalinidad y, menos aún, su posible interacción con otros ciclos geoquímicos como el del carbono. En este trabajo se describen los rasgos de la asociación de carbonatos y barita en algas verdes de género *Spirogyra* que proliferan en lagunas de la Cuenca del Duero. Al ser una asociación muy específica representa un indicador muy valioso para el registro geológico de ambientes continentales, donde es común la presencia conjunta de barita y carbonatos magnésicos (Sanz Montero et al., 2009).

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se ha realizado en la laguna de Caballo Alba (41°14'38.6"N//4°36'22.9"W) que se localiza en una cuenca endorreica en el sector SW de la cuenca del Duero, y es alimentada por el acuífero de los Arenales. La laguna es estacional, de modo que durante la estación húmeda en el agua proliferan tapices algales tanto bentónicos como flotantes, formados principalmente por cianobacterias y algas verdes de tipo *Spirogyra* y diatomeas, entre otras. Al final de la primavera y durante el verano la laguna se seca, transformándose en una *playa* cubierta de una costra de minerales fundamentalmente carbonatados. Para este estudio se han muestreado los tapices (0-3 cm) durante los meses de primavera de 2017 y 2018. Además, se ha muestreado agua y se ha analizado in situ: la salinidad, la temperatura, el oxígeno disuelto y el potencial redox (ORP). Los principales iones disueltos se han analizado mediante cromatografía y la alcalinidad por valoración. La mineralogía se ha determinado mediante DRX. Los minerales dentro de las algas, que tienen una pared celular hialina, se identifican en el microscopio petrográfico por su birrefringencia, la discriminación entre carbonatos y oxalatos se ha realizado usando distintas técnicas histológicas (Ácido Acético 5%, Alizarina red-S y Ferricianuro de K). Los rasgos texturales y composicionales de los minerales también se han analizado mediante SEM y TEM. Para determinar la situación más precisa de los minerales se analizaron secciones ultrafinas con TEM. El estudio se ha completado con difracción de electrones (SAED) para identificar estructuralmente los carbonatos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los meses de primavera se han registrado valores de T comprendidos entre 16.7 y 24°C, pH entre 9.0 y 9.6, la salinidad entre 1.2 y 16g/L. En estos meses los tapices algales presentan altas tasas de productividad que se manifiesta por elevados valores de oxígeno disuelto en el agua (46.3-90.3%). Las tasas de productividad elevadas

van emparejadas con elevadas tasas de descomposición que se ponen de manifiesto por valores de ORP muy negativos, de hasta -368 mV. La composición hidroquímica se corresponde con un agua de tipo $\text{Na}^+-\text{Cl}^--(\text{SO}_4^{2-})-(\text{HCO}_3^-)$ que se corresponde con el rango de variación descrito por Cabestrero y Sanz-Montero (2018). Los cationes predominantes fueron Na^+ y Mg^{2+} , que alcanzaron sus valores máximos de 4744 ppm and 348 ppm, respectivamente, coincidiendo con los registros más elevados de Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} , en marzo de 2017. A su vez la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ fue de 267.7 ppm. Los índices de saturación de calcita y dolomita durante la primavera eran positivos (Del Buey y Sanz-Montero, 2022).

Mineralógicamente, los tapices contenían hasta un 25% de carbonatos (calcita y dolomita) y un 75% de silicatos (cuarzo, feldspatos y filosilicatos). La barita aunque es común solo se detecta con SEM. Mediante microscopía se ha podido determinar que los carbonatos se encontraban como inclusiones en los filamentos vivos de *Spirogyra*. Su número, tamaño y localización varía de unos filamentos a otros, pero se concentran en gran número en la pared mucilaginoso de las zigosporas que concentran abundante Ca, como se detecta por la tinción roja que exhiben.

También se encuentran en los tubos de conjugación, en las paredes celulares, alrededor de los pirenoides encargados de hacer la fotosíntesis y en los cordones del citoplasma. Dentro de una misma célula pueden coexistir cristales de calcita y dolomita, tal y como se confirma por las distintas técnicas empleadas. Mediante SEM y el TEM se observa que los cristales se encuentran recubiertos por membranas, y que su cristalización se ha producido dentro de vacuolas. Los análisis EDX confirman la presencia de amplios contenidos de Mg en algunos cristales. Los que presentan hasta 23% de MgCO_3 se consideran calcita de alto contenido en Mg. Otros que contienen porcentajes entre el 32 y 54% de MgCO_3 se han clasificado como dolomita ya que, según el SAED, tienen las reflexiones 101, 015, 021 y 113, típicas de la dolomita ordenada. Esta se presenta con hábitos romboédricos y tamaños comprendidos entre 500 nm y 5 μm . Los mono cristales de calcita, hasta 10 μm , muestran morfologías variadas y generalmente muestran superficies curvadas, como resultado de haber crecido confinados dentro de un compartimento reducido con influencia de la actividad enzimática (Raven y Knoll, 2010). Los carbonatos magnésicos contienen Fe, como elemento traza, como se ha detectado por distintas técnicas. La presencia de vacuolas especializadas con proporciones variables de distintos iones explicaría la coprecipitación de calcita y dolomita dentro del mismo filamento. La presencia de los carbonatos cerca de los pirenoides y en órganos reproductores indicaría que la precipitación de minerales se produce al activar el alga un mecanismo de concentración de CO_2 cuando este compuesto se reduce en condiciones adversas (Toyokawa et al., 2020), como la desecación. La fotosíntesis oxigénica sería, por tanto, el mecanismo responsable de la nucleación intracelular previa a la fase reproductiva del alga (del Buey y Sanz-Montero, 2022). Se ha propuesto propusieron que los carbonatos intracelulares se generan a partir de fases amorfas que evolucionan después a fases ordenadas (Raven y Knoll (2010), en Caballo Alba este tipo de precursores no se ha reconocido in-situ. Junto a los carbonatos se ha observado que numerosos cristales idiomorfos y tabulares de barita, con tamaños menores de 3 μm , se encuentran adheridos en las paredes de los filamentos algales, donde los iones de Ba están enlazados a las cargas negativas, en ocasiones formando cadenas de cristales de unos 10 individuos. La presencia de barita en diferentes géneros de *Chlorophyta* es común (Barbosa et al., 2002). No obstante, es la primera vez que se documenta la asociación de este mineral con carbonatos, abriendo una nueva perspectiva en el estudio de este tipo de biomineralización polimineral en lagos actuales y antiguos.

REFERENCIAS

- Anadón, P., Utrilla, R., Vázquez, A. (2002): Mineralogy and Sr-Nd geochemistry of charophyte carbonates: a new tool for paleolimnological research. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **197**, 205-214.
- Barbosa, N., Jaquet, J.M., Urquidí, O., Adachi, T.B.N., Filella, M. (2022): Combined in vitro and in vivo investigation of barite microcrystals in *Spirogyra* (*Zygnematophyceae*, *Charophyta*). *J. Plant. Physiol.*, **276**, 153769.
- Cabestrero, Ó. & Sanz-Montero, M.E. (2018): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *J. Paleolimnol.* **59**, **2**, 139-157.
- Del Buey, P. & Sanz-Montero, M.E. (2022): Biomineralization of ordered dolomite and magnesian calcite by the green alga *Spirogyra*. *Sedimentology.* **70** (3), 685-704.
- Raven, J.A. & Knoll, A.H. (2010): Non-skeletal biomineralization by eukaryotes: matters of moment and gravity. *J. Geomicrobiol.*, **27**, 572-584.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., García del Cura, M.Á. (2009): Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. *Sediment. Geol.* **222**, 138-148.
- Toyokawa, C., Yamano, T., Fukuzawa, H. (2020): Pyrenoid starch sheath is required for LCIB localization and the CO_2 -concentrating mechanism in green algae. *Plant Physiol.* **182**, 1883-1893.