

# Procesos de disolución-cristalización de biocarbonatos en ambientes superficiales y diagenéticos

Lurdes Fernández-Díaz (1, 2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid, C/José Antonio Nováis 12, 28040, Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), Ciudad Universitaria, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [lfdzia@geo.ucm.es](mailto:lfdzia@geo.ucm.es)

## Resumen

Muchos indicadores utilizados en reconstrucciones paleogeográficas, paleoambientales y paleoclimáticas se basan en información geoquímica almacenada en biocarbonatos fósiles. La diagénesis puede alterar esta información. En este trabajo se revisan los avances recientes en la comprensión de (1) los procesos que sufren los biocarbonatos durante la diagénesis y (2) la influencia que factores texturales, microestructurales y de contenido de materia orgánica en su desarrollo. Este conocimiento ayudará a usar estos indicadores geoquímicos de forma más rigurosa y fiable.

**Palabras clave: Biocarbonato, Diagénesis, Porosidad, Reacciones-Disolución-Cristalización.**

## Abstract

Many indicators used in paleogeographic, paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions are based on geochemical information stored in fossil biocarbonates. Diagenesis can alter this information. This work reviews the latest advances in the understanding of (1) the processes that biocarbonates undergo during diagenesis and (2) the influence of textural, microstructural and organics content features in their progress. This knowledge will allow for a more rigorous and reliable use of these geochemical indicators.

**Key-words: Biocarbonate, Diagenesis, Porosity, Dissolution-Crystallization Reactions.**

## INTRODUCCIÓN

Los carbonatos se encuentran entre los minerales más importantes como formadores de roca en la litosfera. El carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) es el componente principal de las rocas calizas. En los sedimentos, el origen del carbonato cálcico puede ser estrictamente abiogénico, haber sido mediado por la actividad metabólica de microorganismos, o ser estrictamente biogénico. Este último es el caso, por ejemplo, del carbonato cálcico secretado por mayoría de los invertebrados acuáticos para formar sus tejidos duros (Weiner and Dove, 2003). En

ambientes superficiales y subsuperficiales, el carbonato cálcico se presenta mayoritariamente como calcita, el polimorfo estable, o como aragonito, que se forma como una fase metaestable (Arvidson and Morse 2014). Otras formas, como el polimorfo vaterita, el carbonato cálcico amorfo o la fase hidratada ikaita ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), son mucho menos frecuentes, se asocian a ambientes concretos y suelen tener carácter estacional (Hodson et al. 2015, Mandra et al. 2023, Sanchez-Pastor et al. 2016).

Muchos de los indicadores utilizados en reconstrucciones de paleogeográficas, paleoambientales y paleoclimáticas se basan en información geoquímica contenida en biocarbonatos fósiles. Esta información puede verse modificada durante la diagénesis, lo que comprometería la calidad de las reconstrucciones basadas en ella. La diagénesis de los biocarbonatos se inicia en el mismo momento de morir el organismo y progresa durante el enterramiento y la litificación. Sin embargo, no siempre es fácil identificar grados de alteración diagénética en biocarbonatos fósiles, ni evaluar su impacto sobre la calidad los indicadores. En este trabajo, se describen las características que convierten a los biocarbonatos en significativamente distintos de sus equivalentes abiogénicos, se revisan los avances recientes en la comprensión de los procesos que sufren los biocarbonatos durante la diagénesis y se discuten los factores que determina la cinética de estos procesos y el grado de alteración diagénética alcanzado.

Naturaleza y características texturales y microestructurales de los biocarbonatos.

Los biocarbonatos que constituyen los tejidos duros de muchos invertebrados son materiales compuestos, que incorporan un componente mineral rígido y otro orgánico, cuyo comportamiento es elástico o visco-elástico (Weiner and Dove, 2003). Esta combinación es responsable de que los biocarbonatos tengan un mucho mejor comportamiento mecánico que sus equivalentes abiogénicos. El componente mineral está formado por nanocristales de calcita y/o aragonito, muy raramente vaterita, agregados en unidades cristalinas micrométricas y submicrométricas. A su vez, estas unidades pueden aparecer organizadas formando láminas de tamaño micro- a macrométrico. El componente orgánico lo constituyen combinaciones de biopolímeros (proteínas, polisacáridos, lípidos, etc) que aparecen organizados en membranas y entramados de fibrillas. Las membranas encapsulan a las unidades cristalinas y a las láminas, mientras que las fibrillas están ocluidas en el interior de dichas unidades. Ambos componentes están interconectados de forma estrecha, lo que da lugar al desarrollo de patrones texturales y microestructurales jerarquizados a todas las escalas. Estos patrones son característicos de cada especie de organismo productor y, además, varían de unas zonas del tejido duro a otras, dependiendo de su papel funcional (Checa et al. 2016).

## **APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL AL ESTUDIO DE LA ALTERACIÓN DIAGENÉTICA DE BIOCARBONATOS**

Distintos autores han apuntado a la existencia de un sesgo positivo en la representación de esqueletos calcícos frente aragoníticos en el registro fósil, debida a una destrucción preferente de estos últimos durante la diagénesis como consecuencia de la menor estabilidad de la fase aragonito (Cherns and Wright, 2011). De hecho, tradicionalmente se ha considerado que los bioaragonitos preservados en rocas sedimentarias tienen una afectación diagénética mínima y la información geoquímica que contienen es fiable. Sin embargo, está

idea ha sido desafiada con frecuencia. Por ello, el mayor esfuerzo experimental reciente se ha centrado en investigar la respuesta a la diagénesis de biocarbonatos aragoníticos. En concreto, en la actualidad se cuenta con una información detallada la respuesta de una variedad de microestructuras frecuentes en las conchas aragoníticas de moluscos acuáticos (granular, lamelar, prismática, nacarada, etc.) y en esqueletos de corales (acicular esferulítica) (Casella et al., 2017, 2018; Forjanés, 2023; Forjanés et al., 2022; Pederson et al. 2019). Aunque el esfuerzo experimental ha sido menor, también se cuenta con una extensa información sobre la respuesta diagenética de varias microestructuras calcíticas (prismática, lamelar-foliada y lamelar-en bloques) que también se encuentran en conchas de moluscos (Forjanés et al. en preparación). Esta información se ha obtenido a partir de experimentos en los que se han usado muestras biogénicas y abiogénicas y disoluciones acuosas de composición similar a la de fluidos diagenéticos de origen meteórico y marino. El estudio de los cambios sufridos por las muestras a combinado una variedad de técnicas analíticas (termogravimetría, difracción de rayos-X y de electrones retrodispersados, de microscopía electrónica de emisión de campo y de microscopía de fuerza atómica), que han aportado información mineralógica, textural, microestructural y de contenido de materia orgánica.

## **ETAPAS DE LA ALTERACIÓN DIAGÉNÉTICA DE BIOCARBONATOS**

La alteración diagenética de los biocarbonatos se desarrolla a través de una secuencia de etapas. Independientemente de cuál sea la naturaleza mineral del biocarbonato, durante la primera etapa se inicia produce la degradación del componente orgánico. Como consecuencia de esta degradación, se genera una porosidad secundaria cuyo volumen, características de interconectividad y permeabilidad que derivan de la cantidad, composición y distribución de los biopolímeros inicialmente presentes en biocarbonato y que, por tanto, tiene un carácter específicas para cada microestructura dentro del tejido duro que produce cada organismo concreto. Las características de esta porosidad juegan un papel determinante del grado de avance que puedan alcanzar las etapas de alteración diagenética subsiguientes. La segunda y tercera etapa muestran características similares en todos los biocarbonatos, sean calcíticos, aragoníticos o compuestos por ambos polimorfos. En la segunda etapa se produce una disolución preferente de cristallitos de menor tamaño. La tercera etapa se acopla a la segunda y consiste en la precipitación sintaxial carbonato cálcico abiogénico, que contribuye al crecimiento de las unidades cristalinas con un mayor tamaño inicial. Esta precipitación contribuye a una reducción de la porosidad general del bicarbonato. Este carbonato abiogénico que se forma en la tercera etapa muestra una naturaleza mineralógica idéntica al original, con el que está altamente co-orientado. Para distinguirlo es necesario llevar a cabo un estudio de detalle del grado de co-alineamiento estructural dentro de las unidades cristalinas y un análisis estadístico de la distribución de tamaños de los cristales y comparar los datos correspondientes a las muestras alteradas con los de muestras sin alterar. Invariablemente, se observa una reducción del porcentaje de cristales pequeños y un aumento de los cristales grandes en las muestras alteradas. Este cambio en la distribución de tamaños muestra características compatibles con un envejecimiento de Ostwald, y se interpreta como resultante del desarrollo de una reacción acoplada de disolución-cristalización, promovida por el efecto combinado de la mayor solubilidad de los biocarbonatos con respecto a sus equivalentes biogénicos y de los cristales más pequeños con respecto a los de mayor tamaño.

El desarrollo o no de una subsiguiente cuarta etapa diagenética dependerá de las características concretas de la evolución de la porosidad del biocarbonato durante las etapas segunda y la tercera. Cuando la cuarta etapa tiene lugar, avanza a través del reemplazamiento pseudomórfico y progresivo de las microestructuras preexistentes. Este reemplazamiento implica el acoplamiento de las velocidades de disolución del biocarbonato original y el carbonato abiogénico formado en la tercera etapa (aragonito en las estructuras aragoníticas y calcita en las calcíticas) por calcita abiogénica. De nuevo, es la diferencia de solubilidad entre los distintos tipos de carbonato la que conduce la reacción.

## **FACTORES DETERMINANTES DE LA CINÉTICA DE LA ALTERACIÓN DIAGENÉTICA DE BIOCARBONATOS**

Todos los estudios experimentales muestran que el grado de alteración diagenética mostrado por los distintos biocarbonatos aumenta con el tiempo y la temperatura a la que se desarrolla el proceso. Sin embargo, bajo idénticas condiciones experimentales no todos los biocarbonatos alcanzan la misma etapa diagenética. Las diferencias en la respuesta diagenética se ha podido correlacionar con las características concretas de las distintas microestructuras carbonáticas y que resultan de la interrelación la organización de los componentes mineral y orgánico a distintas escalas. La distribución del componente orgánico entre membranas, que se degradan lentamente, y entramados de fibrillas, más susceptibles a sufrir una degradación rápida, condiciona el volumen, distribución y evolución de la porosidad generada en la primera etapa diagenética. Durante la segunda y tercera etapa diagenética, la proporción de pequeños cristallitos frente a cristales más grandes y la organización de estos últimos puede dar lugar a procesos de amalgamamiento que generen estructuras compactas y libres de porosidad. Cuando esto ocurre, alteración diagenética queda inhibida, pudiendo limitarse el desarrollo de la segunda y tercera etapa e impidiéndose el inicio de la cuarta etapa. Con consecuencia de ello, en las muestras alteradas quedan preservados polimorfo original, la mayor parte de la microestructura del biocarbonato y, en gran medida, la información geoquímica que contenía. Se ha encontrado altos a medios grados de preservación de estas características originales en microestructuras aragoníticas nacaradas, en bloques y prismáticas de las conchas de distintos moluscos, así como en la microestructura fibroso-radial de esqueletos de corales.

En aquellos casos en los que durante la primera etapa se genera un alto volumen de porosidad interconectada, y este no se reduce significativamente durante las etapas segunda y tercera, la cuarta etapa puede alcanzar también un desarrollo considerable, traducándose en el reemplazamiento masivo de la por calcita abiogénica, una destrucción masiva de la microestructura original y la pérdida de información geoquímica que almacenaba el biocarbonato. Este tipo de destrucción prácticamente completa de las características originales del biocarbonato se ha encontrado en microestructuras aragoníticas lamelares, granulares y prismáticas y en microestructuras calcíticas foliadas en bloques en conchas de moluscos.

## AGRADECIMIENTOS

Parte de los estudios que se resumen en este trabajo han sido financiados por el proyecto PID2021–125467NB-I00 (Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades). Este trabajo se ha beneficiado de las discusiones que la autora ha mantenido con los doctores J. M. Astilleros, I. Coronado, P. Forjanes, E. Griesshaber y W. W. Schmahl.

## REFERENCIAS

- Casella, L. A., Griesshaber, E., Yin, X., Ziegler, A., Mavromatis, V., Müller, D., Ritter A. C., Hippler, Harper, E. M., Dietzel, Immenhauser, A., Schöne, B. R., Angioloni, L., Schmahl, W. W. (2017). Experimental diagenesis: insights into aragonite to calcite transformation of Arctica islandica shells by hydrothermal treatment. *Biogeosciences*, *14*, 1461-1492.
- Casella, L. A., He, S., Griesshaber, E., Fernández-Díaz, L., Greiner, M., Harper, E. M., Jackson, D.J., Ziegler, A., Mavromatis, V., Dietzel, M., Eisenhauer, A., Schöne, B. R., Veintemillas-Verdaguer, S., Brand, U., Schmahl, W. W. (2018). Hydrothermal alteration of aragonitic biocarbonates: assessment of micro-and nanostructural dissolution–reprecipitation and constraints of diagenetic overprint from quantitative statistical grain-area analysis. *Biogeosciences*, *15*, 7451-7484.
- Checa, A. G., Macías-Sánchez, E., Harper, E. M., & Cartwright, J. H. (2016). Organic membranes determine the pattern of the columnar prismatic layer of mollusc shells. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, *283*(1830), 20160032.
- Cherns, L., Wright, V. P. (2011). Skeletal mineralogy and biodiversity of marine invertebrates: size matters more than seawater chemistry. Geological Society, London, Special Publications, 358, 9-17.
- Forjanes, P. (2023). Chemical, textural, and microstructural evolution of Ca-carbonates and sulphates during diagenesis: an experimental study. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. pp. 328.
- Forjanes, P., Simonet Roda, M., Greiner, M., Griesshaber, E., Lagos, N. A., Veintemillas-Verdaguer, S., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W. W. (2022). Experimental burial diagenesis of aragonitic biocarbonates: from organic matter loss to abiogenic calcite formation. *Biogeosciences*, *19*(16), 3791-3823.
- Hodson, M. E., Benning, L. G., Demarchi, B., Penkman, K. E., Rodriguez-Blanco, J. D., Schofield, P. F., Versteegh, E. A. (2015). Biomineralisation by earthworms—an investigation into the stability and distribution of amorphous calcium carbonate. *Geochemical transactions*, *16*, 1-16.
- Mandera, S., Coronado, I., Fernández-Díaz, L., Mazur, M., Cruz, J. A., Januszewicz, B., Fernández-Martínez, E., Cózar, P., Stolarski, J. (2023). Earthworm granules: A model of non-classical biogenic calcium carbonate phase transformations. *Acta biomaterialia*, *162*, 149-163.
- Pederson, C., Mavromatis, V., Dietzel, M., Rollion-Bard, C., Nehrke, G., Jöns, N., Jchum, K. P., & Immenhauser, A. (2019). Diagenesis of mollusc aragonite and the role of fluid reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters*, *514*, 130-142.
- Sánchez-Pastor, N., Oehlerich, M., Astilleros, J. M., Kaliwoda, M., Mayr, C. C., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W. W. (2016). Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *175*, 271-281.
- Weiner, S., & Dove, P. M. (2003). An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, *54*, 1-29.