



BIOMINERALIZACIONES DE CALCIO Y BIOEROSION, SU ROL EN LA BIOGEOQUÍMICA DE SUELOS Y SEDIMENTOS DEL SUDESTE BONAERENSE

CALCIUM BIOMINERALIZATIONS AND BIOEROSION, ITS ROLE IN THE BIOGEOCHEMISTRY OF SOILS AND SEDIMENTS IN SOUTHEASTERN BUENOS AIRES PROVINCE

Osterrieth, M.^{1,2}; Frayssinet, L.^{3,4}; Cresta, J.^{1,4}; Donna, R.^{1,2}; Frayssinet, C.^{1,2}; Borrelli, N.^{1,2}; Altamirano, E.^{1,2}; Morel, Eduardo^{3,4}

¹Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario. FCEyN – UNMdP-CIC.. CC 722 Correo Central 7600 Mar del Plata, Argentina, ²Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, IIMyC-UNMdP-CONICET, Peña 4046, Mar del Plata, Argentina, ³C.I.C., Comisión de Investigaciones Científicas, Provincia de Buenos Aires, ⁴Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.

mosterri@yahoo.com.ar

Resumen

Las biomineralizaciones de calcio son comunes y ampliamente distribuidas en el planeta, y son el resultado de procesos metabólicos esenciales de microorganismos, plantas y animales en ambientes continentales, litorales y marinos. Asociado a las biomineralizaciones cálcicas se hallan los procesos de bioerosión sobre la superficie y/o fisuras de los minerales y/o biominerales. Se trabajó en secuencias costeras bonaerenses, mediante técnicas de rutina. Mineralógicamente se trabajó a escala de resolución mesoscópica, microscópica y submicroscópica, la composición química se definió mediante estudios difractométricos microdispersivos (EDS). Los niveles bioclásticos asociados a la génesis de las conchillas, están todos afectados por intensa bioerosión y disolución, que reprecipitan como oxalatos, carbonatos y sulfatos de calcio, por acción de microorganismos especialmente. La actividad biológica en relación con la generación y/o degradación de componentes cálcicos en distintos ambientes, juega un rol de consideración en la biogeoquímica del calcio y su presencia como macronutriente esencial para distintos niveles tróficos de la biota en el sudeste bonaerense.

Palabras claves: *Whewellitita, weddellitita, calcita, yeso, microorganismos.*

Introducción

Las biomineralizaciones son procesos que resultan en la formación de minerales y compuestos amorfos, generados como consecuencia de distintos procesos metabólicos de los organismos vivos (Lowenstan, 1981; Osterrieth, 2004). Los compuestos que contienen calcio, hierro y silicio forman parte de las biomineralizaciones más comunes y ampliamente distribuidos en el planeta (Osterrieth, 2004); el calcio es el cuarto elemento en abundancia en la litosfera.

La bioerosión es un proceso muy común en la naturaleza, asociada a las biomineralizaciones, a lo extenso de la historia geológica. Los organismos también han adquirido la capacidad para disolver o erodar los minerales; la bioerosión se produce sobre la superficie, en fisuras, y por la perforación directa en el interior de los minerales y/o biominerales. La bioerosión ha sido generalmente subestimada a pesar que el proceso de biomineralización ha tenido un resultado lo suficientemente significativo como para producir su propia y específica respuesta evolutiva: la bioerosión.

Las secuencias costeras bonaerense son representativas de una activa morfodinámica litoral, donde intercalan depósitos marinos, estuáricos, continentales fluvioeólicos y eólicos, vinculadas al último ciclo transgresivo-regresivo del Holoceno; depósitos que han generado geoformas y microgeoformas en un régimen hídrico cambiante. En las mismas abundan niveles bioclásticos de variados tipos y morfologías, en los cuales predominan las biomineralizaciones cálcicas, asociados a la génesis de las conchillas, y otros biominerales como resultado de procesos de disolución, bioerosión y reprecipitación de oxalatos, carbonatos y sulfatos de calcio por acción



de microorganismos principalmente (Verrecchia y Verrecchia, 1994; Osterrieth et al., 1998, 2017, 2018). En las secuencias continentales fluvioeólicas y/o eólicas asociadas a niveles calcetizados, también se observan procesos de disolución y reprecipitación de calcio asociado a actividad de hongos, actinomicetes y bacterias (Verrecchia et al., 1995; Osterrieth et al., 2017).

En términos generales el calcio se encuentra disponibles como catión de intercambio y la disponibilidad se ha relacionado con la meteorización de los minerales y el grado de lixiviación, no así con las biomineralizaciones ni bioerosión. Más allá de la fuente y mecanismos biogénicos considerados, estos biominerales cálcicos resultantes, en el ambiente edáfico podrían constituir, desde el punto de vista de la nutrición vegetal, un reservorio importante de calcio en suelo y jugar un rol preponderante el ciclo biogeoquímico del mismo, el cual se halla asociado a la disponibilidad de otros macronutrientes.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de distintos tipos de biomineralizaciones cálcicas y bioerosión asociado a suelos, paleosuelos y sedimentos de ambientes costeros, así como su efecto sobre los procesos pedosedimentarios asociados.

Materiales y métodos

La caracterización morfológica y físico-química de los niveles pedológicos y sedimentarios se realizó mediante técnicas de rutina. Mineralógicamente se trabajó a varias escalas de resolución: mesoscópica (lupa binocular Stereo Star); microscópica (microscopio de polarización, MP. Olympus BX51P) y escala submicroscópica (microscopía electrónica de barrido, MEB, JEOL JSM-6460 LV). A su vez, para identificar la composición química de las biomineralizaciones se analizaron a través de un difractor de rayos X dispersivo (Modelo: EDAX SDD Apollo 40). Las imágenes obtenidas por MEB fueron procesadas mediante software específico. La sistemática de las biomineralizaciones se realizaron según lo definido por Kahle (1977), Klappa, (1979), Verrecchia y Verrecchia (1994), Osterrieth y colaboradores (2017).

Los suelos dominantes en el área de estudio son Entisoles, Hapludoles, y suelos calcimórficos, ubicado en sectores costeros entre Mar Chiquita y el Arroyo Las Brusquitas.

Resultados y discusión

En las secuencias pedosedimentarias, los suelos analizados presentaron contenidos de calcio que variaron entre 6 y 15% para suelos de ambientes continentales, mientras que para suelos calcimórficos asociados a depósitos bioclásticos litorales los contenidos de calcio oscilan entre 10 y 55%. Los contenidos de calcio en la solución del suelo, variaron según el tipo de cobertura vegetal, para horizontes orgánicos de gramíneas de reservas naturales valores de 27 mg/L a 40 mg/L para cubiertas de acacias y eucaliptus. En la solución del horizonte superficial A varían con el tipo de suelo, con valores medios de 10mg/L en suelos con gramíneas a 90 mg/L para suelos con coberturas arbóreas de acacias y eucaliptus; los máximos se presentan en los suelos asociados a bioclastos y sedimentos o suelos calcetizados. En las aguas superficiales los valores también son muy variables, condicionados por la estacionalidad y/o períodos de lluvias o sequías, con valores medios de 50 mg/L.

Microestructuralmente, se presentaron en los sedimento eólicos glóbulas de calcio biogénicas; mientras que en los suelos, paleosuelos y sedimentos de áreas litorales se hallaron desde microestructuras apedales a fábricas crísticas, alveolares asociadas a filamentos biogénicos, además de calcitanes, hipocalcitanes y neocalcitanes.

Las biomineralizaciones de calcio están presentes en los perfiles de todas las unidades continentales y litorales. Manifiestan una gran variedad de morfologías, relacionadas en su mayoría a la actividad fúngica y en menor proporción a actinomicetes, algas, y bacterias.

Se definió la secuencia genética de calcita, vía oxalatos de calcio, weddellita y whewellita asociados a hifas biomineralizantes, actinomicetes y bacterias del suelo (Osterrieth et al., 1998, 2017, 2018). La caracterización detallada de las morfologías y su estudio mineraloquímico estarían indicando orígenes distintos, dentro del proceso de biomineralización fúngica y coexistiendo en los mismos niveles de calcetras. Las morfologías cálcicas fueron variadas y



numerosas desde filamentos de distintos tamaños simples y complejos, bastones, rodillos, tubos de tamaños variables, rosetas, drusas, entre otras.

Los tipos y variedades de bioerosión en la superficie de bivalvos, gasterópodos y restos de los mismos han sido recurrentes y se presentaron en todos los ejemplares analizados. Al analizar las áreas bioerosionadas de los bioclastos se hallaron valores de más del 50% de la superficie degradada, lo cual permite inferir la gran cantidad de calcio que recircula en estos sistemas. Parte será recristalizada como oxalatos, carbonatos y/o sulfatos por acción biogénica o solo química y/o biogeoquímica compleja; otra parte pasa a los sistemas ácuos superficiales (arroyos, ríos, lagunas) y subsuperficiales (solución del suelo, aguas subterráneas).

Resultado de gran interés el hallazgo de biomineralizaciones fúngicas y bacterianas de yeso asociadas a procesos intensos de bioerosión de conchillas y moluscos en suelos y sedimentos de la franja litoral. Se destaca la variedad de hábitos con morfologías cristalográficas diferentes que presentaron estos sulfatos de calcio hidratados, como rosetas; otras de cristales tabulares superpuestos formando agregados como rosetas aplanadas, otras tabulares en los bordes y cristales rómbicos sobre el centro. Estas últimas tienen origen microbiano, bacterias y/o actinomicetes, (Kouznetsova et al., 2011).

Las bacterias calcificadas se las observó asociadas a tubos, filamentos y bastones en los micro, mesoporos y matriz de los pedos de horizontes cálcicos y petrocálcicos de paleosuelos aluviales. Presentan distintos tipos de morfologías recurrentes, aisladas recubriendo granos minerales y agrupadas en microporos de la matriz y asociadas en rosario, elipsoides y esféricas muy pequeños, unidas por filamentos calcificados.

Los carbonatos de calcio como biominerales generados por acción de bacterias algas, hongos, bacterias, actinomicetes, en secuencias sedimentarias han sido recurrentemente considerados en la génesis y degradación de calcretas, inclusive en muchas oportunidades como el resultado de una secuencia biogeoquímica que se inicia como oxalato de calcio: whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y/o weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para finalizar y permanecer como calcita (CO_3Ca) en forma estable y definitiva.

Conclusiones

La composición elemental de las biomineralizaciones cálcicas mostraron predominio de calcio, oxígeno y carbono; con proporciones variables y pérdida de carbono y oxígeno a medida que los oxalatos de calcio se transforman a carbonatos de calcio.

Es importante tener en cuenta los procesos de bioerosión y bioprecipitación asociados a las biomineralizaciones de calcio por los microorganismos, en el momento de evaluar las edades radiocarbónicas de materiales bioclásticos, ya que estos procesos podrían generar edades más jóvenes que las reales, es decir, generarían un rejuvenecimiento de las edades determinadas.

Se considera que para el análisis de las características morfológicas y mineraloquímicas completas de las biomineralizaciones analizadas, se requiere de escalas crecientes de detalle, desde megascópica a submicroscópica. En particular la observación con microscopía electrónica de barrido y análisis semicuantitativo de sus composiciones elementales, son necesarias.

La actividad biológica y la recurrencia de biominerales de calcio en todas las secuencias analizadas, han sido determinantes del origen, persistencia y resistencia a la degradación de las secuencias pedosedimentarias costeras y continentales. También se considera que dicha actividad biológica en relación con la generación y/o degradación de componentes cálcicos en distintos ambientes, juega un rol de consideración en la biogeoquímica del calcio y su presencia como macronutriente esencial para distintos niveles tróficos de la biota en el sudeste bonaerense.

Agradecimientos

Subsidios AGENCIA- PICT-2495 y UNMDP-EXA741/17



Bibliografía

- Kahle, C.F.** 1977. Origin of subaerial Holocene calcareous crust: Role of algae, fungi, and sparmicritization. *Sedimentology* 24: 413–435.
- Klappa C.** 1979. Calcified filaments in Quaternary calcretes: organo-mineral interactions in the subaerial vadose environment. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49(3): 955-968
- Kouznetsova, A.M., Khokhlova, O.S., y Osterrieth, M.L.** 2011. Biogenic and Chemogenic Calcic accumulation in Mollisols of the Argentinian Pampa. *Eurasian Soil Science* 44(11) 73-80.
- Lowenstam R** 1981 Minerals formed by organisms. *Science* 211: 1126-1131.
- Osterrieth, M.** 2004. Biominerales y Biomineralizaciones. In: Sociedad Mejicana de Cristalografía (eds) *Cristalografía de Suelos* 206-218
- Osterrieth M, Oyarbide F, Bordas V.** 1998., Biominerales de oxalato de calcio en suelos de Laguna de Los Padres, Buenos Aires. *Rev. Arg. Ciencia del Suelo* 18 (1): 1-9
- Osterrieth M; Borrelli N., Frayssinet C., Frayssinet L., y J. Cresta.** 2017. Calcium Biomineralizations Associated with Bioclastic Deposits in Coastal Pedostratigraphic Sequences of the Southeastern Pampean Plain, Argentina. Editor Jorge Rabassa. *Advances in Geomorphology and Quaternary Studies in Argentina (en edicion)* SPRINGER. Cap.11: 261-287.
- Osterrieth, M., Frayssinet, C., y L. Frayssinet,** 2018. "Iron and calcium biomineralizations in the Pampean coastal plains, Argentina: their role in the paleoenvironmental reconstruction of the Holocene". Kayusoshi Endo, Toshihiro Kogure and Horimichi Nagasawa. *Biomineralization – From Molecular and Nanostructural Analyses to Environmental Sciences*. Springer : 303-313.
- Verrecchia E., y K. Verrecchia.,** 1994. -Verrecchia E, Verrecchia K 1994 Needle-Fiber calcite: Review and classification. *Journal of Sed. Research*. 64(3): 650-664.
- Verrecchia E, Dumont JL, Verrecchia K.,**1995. Role of calcium oxalate biomineralization by fungus in the formation of calcretes: a case study from Nazareth, Israel. *Journal of Sedimentary Petrology* 65: 1060-1066.
- Warne J.** 1977. Boring as trace fossils and the process of marine bierosion. R.Y Fray Ed. Sprimger Verlag. NY: 191-229.