

ESTUDIO A MULTIESCALA DE LA MICROESTRUCTURA DE *MULTITHECOPORA*, PLAYA DE LA HUELGA (CARBÓNIFERO, ASTURIAS)

Coronado, I.¹ & Rodríguez, S.¹

¹ Departamento de Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas e Instituto de Geociencias (IGEO. CSIC-UCM), C/ José Antonio Nováis 2, Ciudad Universitaria, E-28040, Madrid, España; ismael.coronado@geo.ucm.es, sergrodr@geo.ucm.es

Resumen

A partir de diversas técnicas de microscopía, se ha realizado un estudio multiescala de los distintos elementos que forman el esqueleto de *Multithecopora*. Éste presenta distintos dominios de cristales de calcita que integran su bioestructura (lamelares y fibrosos). Cada uno de ellos, a su vez, está formado por diferentes elementos microestructurales (microlamelas y fibras) que presentan diversas morfologías y tamaños. Dichos elementos están subdivididos en pequeñas unidades inferiores a 1 μm en las cuales a nanoescala se observan pequeños cristales granulosos subredondeados con morfologías de vaina y varillas. Estos datos arrojan luz a la controversia existente sobre el origen biogénico de la microestructura de los corales paleozoicos.

Palabras clave: Auloporida, biogénico, microestructura, nanoestructura, Carbonífero

Abstract

A multiscale study of the diverse morphological elements that form the *Multithecopora* skeleton has been carried out by means of different microscope techniques. The elements present different calcite crystals domains integrating its biostructure (lamellar and fibrous). Each one of them is constituted by distinct microstructural elements (microlamellae and fibres) that present varied morphologies and sizes. These elements are subdivided in units smaller than 1 μm in which granular subrounded crystals with sheath and stick morphologies have been observed at nanoscale. These data shed light to the controversy about the biogenic origin of Paleozoic coral microstructure.

Keywords: Auloporida, biogenic, microstructure, nanostructure, Carboniferous

Introducción

El estudio de restos completos o parciales del exoesqueleto permite realizar investigaciones taxonómicas, evolutivas y filogenéticas de corales fósiles. Kato (1963), entre otros, comienza a hablar de “estructuras finas” y a describir aquellas que son visibles bajo microscopía de luz transmitida, convirtiendo la estructura de los esqueletos de los corales fósiles en un importante carácter taxonómico.

Con el fin de clasificar y entender los patrones evolutivos de este grupo, muchos autores han empleado los estudios microestructurales, los cuales se desarrollaron de manera importante a partir de los trabajos con láminas ultrafinas de Lafuste (1970). Pero el problema de esta herramienta radica en los estudios realizados sobre corales paleozoicos, ya que algunos autores consideran que algunas de sus microestructuras son de origen secundario, es decir, un subproducto de la modificación diagenética (Sorauf, 1971; Kato, 1963). Así mismo, algunos autores consideran que todas las estructuras de los corales paleozoicos son un producto diagenético, y que en origen su mineralogía sería aragonito, al igual que la de los corales escleractinios, en lugar de calcita LMC (Oekentorp, 1984).

En el caso de los corales tabulados, y principalmente aquellos cuyos caracteres morfológicos son muy simples, como los Auloporida, se hacen necesarios estudios microestructurales para desarrollar una correcta taxonomía. Pero la controversia sobre el origen de las microestructuras hace difícil encontrar cierta unanimidad a la hora de escoger los criterios taxonómicos adecuados.

Desde finales de los 70 hasta la actualidad diversos autores han utilizado así mismo otras técnicas con el fin de comprobar el origen diagenético o biogénico de estas estructuras. De esta manera se han empleado microscopía de catodoluminiscencia (Mas & Rodríguez, 1990) y estudios de “ultraestructura” con microscopio electrónico de barrido.

El presente trabajo tiene como objetivo avanzar en el estudio microestructural de los corales paleozoicos, a partir de un estudio a multiescala de los distintos componentes que forman la estructura esquelética de *Multithecopora* y establecer su origen.

Material y métodos

Se han empleado coralitos y láminas delgadas de *Multithecopora hontoriense* (Rodríguez & Ramírez, 1987) procedentes de la sección de la Playa de la Huelga (Hontoria, Asturias), de edad Podoslkien-se inferior - Myachkoviense superior (Moscoviense superior), Pensilvánico.

Con el fin de comprobar el origen (biogénico o diagenético) de estas estructuras se han empleado diversas técnicas; microscopía óptica de luz transmitida, catodoluminiscencia fría (CL), microsonda de electrones (EMPA) y microscopio electrónico de barrido (SEM). Por último, cabe destacar el empleo del microscopio de fuerza atómica (AFM), por primera vez con este fin en corales paleozoicos.

Las imágenes de SEM han sido realizadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 operado a 20KV, equipado con un sistema EDRX, ubicado en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú de la Universidad Complutense de Madrid. El estudio de CL fue llevado a cabo en el Departamento de Petrología, de la Universidad de Zaragoza, con una sonda de catodoluminiscencia fría Technosyn 8200 MK II trabajando acoplado a un microscopio de polarización con cámara incorporada. La microsonda de electrones empleada es una Jeol JZA-8900 M dotada de 4 detectores, ubicada en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú de la Universidad Complutense de Madrid.

Para la correcta visualización en SEM y facilitar la caracterización de cada una de las estructuras, se han preparado muestras de secciones pulidas que posteriormente han sido atacadas con una solución de ácido fórmico al 1% durante 5 segundos y otras con una solución de ácido acético al 2% durante 15 segundos. A su vez, se han preparado fragmentos de muestra, obtenidos por rotura natural de los coralitos, con el fin de observar los elementos cristalinos en las tres direcciones del espacio. Se han preparado diversas secciones de coralitos embutidos en EPOXI y que han sido atacadas con una disolución de agua Milli-Q durante 3 horas. Estas secciones han sido observadas con un microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Digital Instruments Nanoscope IIIA (Veeco), ubicado en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú de la Universidad Complutense de Madrid. Se han tomado las imágenes a temperatura ambiente y en aire, usando el modo *Tapping*, con una punta de Si.

Resultados

Los datos obtenidos tanto de microscopía óptica como de SEM revelan una estructura formada por dominios alternantes de cristales de calcita que desde el lumen al exterior de la muralla son: a) dominio fibroso interno, b) dominio lamelar, c) dominio “fibroso” intermedio con poco desarrollo, d) dominio lamelar con menor desarrollo de los cristales y e) dominio fibroso externo.

Las imágenes de SEM revelan cinco estructuras cristalinas reconocibles. Por un lado se identifican cristales planos (escamas o escudos, “scutellate” *sensu* Lafuste & Plusquellec 1985), ligeramente curvos, que en sección presentan indentaciones en su bordes y formas de copo (microlamelas *sensu* Rodríguez, 1989). Estas estructuras presentan un buen desarrollo lateral en dos de las direcciones del espacio y su longitud oscila entre 5 y 35 μm , dependiendo del corte. Se ubican en el primer dominio lamelar, que limita con el borde fibroso interno y se distribuyen de manera alternante, imbricándose de manera vertical y longitudinal. En las imágenes de rotura natural se observan estructuras planas, ligeramente onduladas, que internamente están compuestas por finas láminas de tamaños inferiores a 1 μm .

Así mismo, se reconocen microlamelas cupulares (*sensu* Lafuste, 1981), que en ocasiones se encuentran ligeramente geniculadas en el dominio lamelar externo. En la zona de transición entre el dominio fibroso medio y los lamelares aparecen microlamelas “lunulares” (*sensu* Lafuste, 1983), que dan paso de manera gradual al dominio fibroso medio. En ocasiones es imposible reconocer si se trata de una microlamela “lunular” o una fibra curvada, ya que éstas se imbrican con las microlamelas formando un armazón.

Las morfologías fibrosas se componen de cristales alargados en dos direcciones principales, que muestran los lados paralelos y en ocasiones convergentes en su ápice, formando acúculas. En el dominio fibroso interno se observa que los cristales de esparita que rellenan el lumen comienzan a crecer a partir de los ápices de los cristales de las fibras, ya que éstos presentan un eje de elongación paralelo al de la fibra. En microscopio óptico se reconoce que la extinción ondulante característica de la microestructura de *Mul-*

tithecopora es sincrónica con la extinción de los cristales de esparita que rellenan el lumen.

El comportamiento de los carbonatos marinos bajo CL es normalmente un buen indicador de alteración diagenética por enterramiento (es utilizado para identificar procesos de recristalización), ya que muchas calcitas secundarias exhiben luminiscencia. Como resultado de esto, los restos (conchas o esqueletos) no luminiscentes (NL) son generalmente considerados inalterados. Sin embargo esta premisa es cuestionable, porque algunos productos diagenéticos pueden ser NL, y porque la luminiscencia está presente a veces en carbonatos biogénicos actuales, como en algunos bivalvos y braquiópodos. Por esta razón, es una técnica que habitualmente se complementa con datos y criterios geoquímicos.

Los datos de CL han revelado la baja o nula luminiscencia que presentan los restos estudiados, principalmente aquellos escogidos por su buena preservación. Siendo ligeramente luminiscentes (SL), color anaranjado pálido, en el dominio fibroso interno del lumen, y en el externo, que rodea la muralla de la microestructura de *Multithecopora*. La luminiscencia observada es muy leve en yuxtaposición a la que muestran ciertos rellenos calcíticos tanto en fracturas como en el lumen del coral, así como en la matriz. Las imágenes de SEM de las muestras de corales con rotura natural muestran que las fibras del dominio externo presentan morfologías irregulares, con bordes poco definidos que enturbian su apariencia fibrosa, lo que indica una recristalización diagenética.

Con el fin de comprobar que no hubiese alteración diagenética y que las zonas NL fueran de origen biogénico, se realizó una cuantificación de algunos elementos menores y traza (MTE) de los esqueletos de *Multithecopora*. Se analizaron un total de 8 elementos (Ca, Mg, Sr, S, Ba, Na, Mn y Fe) por cada punto de medida, realizándose una sección transversal a la muralla del coral. Se analizó cada 100 μm , con un spot de 5 μm y se compararon los gráficos de composición elemental con las bandas de luz obtenidas en CL (bandas NL, y SL).

El Mn y el Fe son los principales activador e inhibidor de la catodoluminiscencia, respectivamente. Para el dominio fibroso se han obtenido valores de Mn y de Fe concordantes con carbonatos diagenéticos, mientras que en las zonas NL sus valores están por debajo de los límites de carbonatos alterados.

Con el empleo del AFM se han obtenido dos tipos de imágenes, “amplitud y fase”. Las imágenes de “amplitud” permiten obtener reconstrucciones topográficas de la superficie de los cristales, mientras que las imágenes de “fase” ofrecen información sobre algunas variaciones en las propiedades del material, como viscoelasticidad, composición, adhesión, fricción (Dauphin, 2008).

Las imágenes obtenidas revelan que los cristales que conforman la microestructura de *Multithecopora* están formados por subunidades nanométricas agregadas que presentan dos tipos de morfologías. Estas formas no superan los centenares de nanómetros de longitud y las decenas de anchura y presentan morfologías alargadas, subredondeadas (denominadas aquí como vainas y varillas).

Conclusiones

Tanto los datos de catodoluminiscencia, como los datos de microsonda de electrones, indican que los cristales que forman las muestras estudiadas no presentan cambios estructurales, composicionales, ni diagenéticos significativos, salvo en el dominio fibroso externo e interno. Las imágenes de SEM indican que las estructuras principales que conforman la estructura de *Multithecopora* están formadas por microlamelas con diversas morfologías (escutelada, cupular, lunular y geniculada) que no muestran recristalizaciones visibles. En cambio, las estructuras fibrosas sí presentan pequeñas modificaciones en su estado de preservación, como se observa en CL y EMPA.

Por otro lado, los datos obtenidos en este estudio a partir de la observación a diferentes escalas, muestran que el esqueleto de *Multithecopora* presenta una estructura jerárquica, formada por cristales laminares ondulados de decenas de micras de longitud, formados a su vez por sublaminas micrométricas que presentan una nanoestructura independiente, constituidos por cristales con morfologías subredondeadas y alargadas en agregados compuestos. Todos estos datos indican un claro origen biogénico de las micro y nanoestructuras que forman el esqueleto de *Multithecopora*.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto CGL-2009-10340/BTE (MCI) y al gru-

po de investigación UCM 910231. Ismael Coronado agradece la beca disfrutada (FPI-UCM) y la ayuda prestada por el personal del Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú, de la Universidad Complutense de Madrid. Así mismo, nuestro sincero agradecimiento a Lurdes Fernández Díaz y Juncal Cruz Martínez (UCM), por el interés y apoyo demostrado.

Referencias

- Dauphin, Y. (2008). The nanostructural unity of Mollusc shells. *Mineralogical Magazine* 72: 243-246.
- Kato, M. (1963). Fine skeletal structures in Rugosa. *Journal of the Faculty of Science, Geology and mineralogy* 11(4): 571-630.
- Lafuste, J. G. (1970). Lames ultraminces à faces polies. Procédé et application à la microstructure des madréporaires fossiles. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 270: 679-681.
- Lafuste, J.G. (1981). Microstructure des Héterocoellariaries (Cnidaria, Carbonifère). *Annales de Paléontologie (Invertébrés)* 67: 1-12.
- Lafuste, J.G. (1983). Passage des microlamelles aux fibres dans le squelette d'un Tabul "Michelinomorphe" du Viséen du Sahara Algrien. *Géobios* 16: 755-758.
- Lafuste, J. G. & Plusquellec, Y. (1985). Structure et microstructure de quelques Michelinidae et Michelinomorphes (Tabulata paléozoïques). *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle* secti. C 7: 13-63.
- Mas, R. & Rodríguez, S. (1990). Cathodoluminiscence as a tool in fosildiagenetic analyses of Late Paleozoic Corals. In: *Comunicaciones de la Reunión de Tafonomía y Fosilización* (ed. Sixto Fernández López). Madrid.
- Oekentorp, K. (1984). Aragonite and diagenesis in Permian corals. *Palaeontographica Americana* 54: 282-292.
- Rodríguez, S. (1989). Lamellar microstructure in Palaeozoic corals: origin and use in taxonomy. *Memoirs of the Australasian Palaeontologists* 8: 157-168.
- Rodríguez, S. & Ramírez, C. (1987). Los siringopóridos de la sección de la Playa de la Huelga (Carbonífero, Asturias, Noroeste de España). *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica* 83 (1-4): 57-82.
- Sorauf, J. E. (1971). Microstructure in the Exoskeleton of some Rugosa (Coelenterata): *Journal of Paleontology* 45: 23-32.