FRACTURAS “FÓSILES” EN ESQUELETOS DE EQUINOIDEOS DEL CRETÁCICO SUPERIOR

“FOSSIL” FRACTURES IN UPPER-CRETACEOUS EQUINOIDS TESTS

Javier Gil Sevillano

Campus tecnológico TECNUN-Ceit, Universidad de Navarra. Paseo Manuel Lardizábal 15,
20018 San Sebastián, España. jgil@ceit.es

PREPRINT

FRACTURAS “FÓSILES” EN ESQUELETOS DE EQUINOIDEOS DEL CRETÁCICO SUPERIOR

Javier Gil Sevillano¹

Resumen

En el esqueleto de ejemplares del equinoideo fósil *Micraster coranguinum* se han observado frecuentemente unos desconchados con forma de triángulos aproximadamente equiláteros, a primera vista sorprendentes. Se han producido por desprendimiento de bloques piramidales causados por la intersección de fracturas según los tres planos de clivaje del monocristal de calcita que constituye cada placa del esqueleto. La orientación cristalográfica preferente de la calcita de las placas, paralela al plano basal (0001), explica la morfología de esas fracturas, cuyo origen termo-elástico se propone como más probable.

Palabras clave: equinoideos fósiles, *Micraster*, calcita, fractura por clivaje.

“FOSSIL” FRACTURES IN UPPER-CRETACEOUS EQUINOIDS TESTS

Abstract

Many calcitic skeletons of the fossil echinoid *Micraster coranguinum* show small triangular holes on their surface originated by the loss of a pyramidal fragment. The geometry of the holes, at first sight surprising, is simply explained by the intersection of fractures of the single crystalline skeleton plates along the three easy cleavage planes of calcite. The base of the pyramidal fragments is often close to an equilateral triangle; the morphology of such fractures is explained by the preferred orientation of the *Micraster* plates, whose surface is parallel to the basal calcite plane (0001). The fracture process leading to such fractures is most probably of thermo-elastic origin.

Keywords: fossil echinoids, *Micraster*, calcite, cleavage.

¹ Campus tecnológico TECNUN-Ceit, Universidad de Navarra. Paseo Manuel Lardizábal 15, 20018 San Sebastián, España. jgil@ceit.es

Introducción

Los equinoideos o erizos de mar (actuales o fósiles) son una clase de invertebrados del *phylum* equinodermos, con unas 1000 especies vivas actualmente y un número mucho mayor, más de 10000, de especies extintas [1-4]. En el registro fósil aparecen en el Ordovícico superior (Paleozoico), hace unos 450 millones de años. Poseen un endoesqueleto formado por un mosaico de placas hexagonales de calcita rica en magnesio (3-15% molar), embebidas en tejido vivo, que posibilita su crecimiento. En general, en las juntas entre placas también hay una capa fina de materia orgánica (colágeno) que sirve de adhesivo y ductilizador de la estructura. El endoesqueleto o teca (*test* en terminología técnica inglesa) es una cáscara esbelta, de forma globosa más o menos aplanada, con simetría pentagonal (equinoideos “regulares”) o bilateral (equinoideos “irregulares”). Está dividido en 10 sectores o gajos; cinco de ellos son áreas ambulacrales, dotadas de poros atravesados por un gran número de pies ambulacrales de tejido orgánico, que se alternan con otros cinco de áreas interambulacrales, dotadas de protuberancias esféricas sobre las que se apoyan espinas móviles. Cada sector está formado por dos columnas de placas poligonales. La calcita de las placas y espinas (el denominado *stereoma*) tiene una microestructura esponjosa (trabecular) de células abiertas (*open-cell foam*: esqueleto poroso de calcita con poros interconectados), que representa aproximadamente 50% del volumen macroscópico aparente; los intersticios (de 10 a 100 μm) están llenos de sustancia orgánica, tejido conjuntivo conocido como *stroma*. La calcita de cada placa (y también la de las púas) es monocristalina, como en la mayoría de los equinodermos, aunque, al menos en el caso de las placas, formada por un mosaico de subgranos (dominios cristalinos débilmente desorientados entre sí) de tamaño nanométrico, $\sim 100\text{ nm}$, cuyas fronteras están decoradas por moléculas orgánicas. En el esqueleto está presente también un pequeño porcentaje de carbonato amorfo, que juega un papel en el crecimiento. La bibliografía sobre equinoideos actuales o fósiles es amplísima; las referencias [1, 3, 6-28] son una selección relacionada con los temas tratados en este artículo.

Según el género del equinodermo, el plano cristalográfico de las placas estructurales es el plano basal de la calcita (perpendicular al eje c) o, en menor proporción, un plano perpendicular a él [7-9, 11, 13, 16, 17]. Las placas especializadas de los orificios del

esqueleto relacionados con la alimentación o la reproducción pueden tener una orientación cristalina diferente.

La estructura jerarquizada del esqueleto de los equinoideos presenta mucho interés, tanto desde un punto de vista macroscópico (morfología de cúpula de su esqueleto completo) como mesoscópico (construcción basada en placas imbricadas cementadas en sus juntas por una capa fina de tejido orgánico), microscópico (placas *composite* con microestructura bi-continua de un monocristal cerámico con sus intersticios llenos de tejido vivo) y nanoscópico (subgranos nanométricos). El comportamiento mecánico de esa estructura, excelente y nada trivial, también ha suscitado mucha atención, y no sólo a nivel biomecánico. Arquitectos se han inspirado en su morfología macro- y mesoscópica para diseñar cúpulas ligeras; ingenieros han desarrollado materiales artificiales mimetizando su micro/nanoestructura [29, 30].

Este trabajo está motivado por la observación de fracturas con geometría inusitada en esqueletos fósiles de equinoideos irregulares del género *Micraster*.

Fracturas piramidales observadas en esqueletos de *Micraster coranguinum* y su explicación

El *Micraster* es un género extinto de equinoideo irregular con silueta de corazón, muy abundante en estratos calcáreos que comprenden desde el Cretácico superior al Eoceno inferior (de entre 100 y 60 millones de años). Eran erizos excavadores del sedimento arenoso, dotados de espinas muy finas (clávulas), parecidos a especies actuales como el *Echinocadium cordatum* o “patata de mar”. En la superficie del *test* de *Micraster coranguinum*, preferentemente en zonas interambulacrales de placas de la corona, se observan con cierta frecuencia, a simple vista, desconchados de 1 a 4 mm de tamaño con geometría próxima a triángulos equiláteros. En nuestro caso se trata de ejemplares de recogidos en las cercanías de San Martín de Amescoa bajo la Sierra de Urbasa (Navarra, España), yacimiento bien conocido [31], donde la erosión ha dejado al descubierto estratos de margas de color gris-azulado del Santoniense (ca. 85 millones de años). Es posible reconocer claramente que, bajo la superficie mate y rugosa de las placas del fósil, la partícula desprendida tiene forma piramidal y que las tres superficies del pozo residual son lisas, frecuentemente algo brillantes, con aristas perfectamente definidas (fig. 1). Manifiestamente son superficies de fractura frágil por clivaje cristalográfico que atraviesan la placa hasta el interior del sedimento compactado que llena los esqueletos. Los

desconchados más grandes tienen forma de pirámides truncadas, que dejan al descubierto superficie de ese molde sedimentario, limitada por superficies de clivaje de la placa. En algunos casos, también algún un lado de los desconchados está constituido por la superficie de imbricación con la placa adyacente. Aunque tales fracturas piramidales parece que no han recibido atención hasta ahora en la bibliografía, se pueden detectar en fotos publicadas, vg., tras una búsqueda somera de imágenes de equinoideos fósiles en la *web* (vg., [32]).

Como se ha mencionado, cada placa esquelética de los equinoideos es un cristal de calcita en su parte mineral. La calcita es carbonato cálcico, CaCO_3 , cristalizado en el sistema trigonal, el polimorfo más estable del CaCO_3 . Es un mineral frágil que rompe fácilmente por clivaje por los tres planos romboédricos $\{10\bar{1}4\}$ de la celda hexagonal. De hecho, es el paradigma del clivaje desde Haüy (1764), cuya observación accidental inspiró el arranque de la cristalografía [33]. Esos planos $\{10\bar{1}4\}$ de fractura están inclinados aproximadamente 45° respecto al eje c de la celda hexagonal, $[0001]$, y dispuestos alrededor de él con simetría ternaria (fig. 2). La superficie de las placas laterales de todos los equinoideos del orden *Spatangoida* (al que pertenecen los *Micraster*) son aproximadamente paralelas al plano basal de la celda de la calcita, es decir son perpendiculares al eje c , $[0001]$, de la celda hexagonal [7-9]. La intersección de los tres planos de clivaje fácil de la calcita con el plano basal forma triángulos equiláteros con sus lados orientados en direcciones perpendiculares a la dirección $\langle a \rangle$ de la celda hexagonal, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, circunstancia que explica las fracturas piramidales observadas. Se explican también las fracturas con otras formas limitadas por las intersecciones de esos planos de clivaje con el plano basal, vg.: paralelogramos con inclinación de $60^\circ/120^\circ$ y desconchados grandes limitados por líneas quebradas formadas por segmentos de esas direcciones de intersección de los clivajes con el plano basal (fig. 3). Un caso particular lo constituyen fracturas inversas a las más visibles ya descritas. Esperables por simetría, dejan sobre la superficie del sustrato pirámides de calcita de base triangular; encontrarlas exige un examen más atento, porque su tamaño está limitado por el espesor de las placas, ~ 0.5 mm (figs. 4 y 5).

Finalmente, en algunos ejemplares examinados se observa que la orientación de los triángulos se mantiene aproximadamente similar en placas próximas de la zona lateral del esqueleto, con uno de los lados orientado a menos de 30° de la dirección circunferencial del *test* (fig. 1). Esto indica que la orientación cristalográfica preferente de las placas de esa región del esqueleto se sitúa en la región entre $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (0001) y $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (0001), esto es, las

placas poseen una textura cristalográfica plano-orientada designada utilizando la convención habitual: <dirección circunferencial del *test*> (plano superficial del *test*).

Comentarios adicionales y una hipótesis sobre el proceso de formación de las fracturas piramidales

La comprensión de esas fracturas exige una discusión adicional.

En primer lugar, las placas y las espinas de ejemplares recientes (“frescos”) de erizos de mar actuales, a pesar de poseer un esqueleto esponjoso de calcita monocristalina, rompen frágilmente tanto a escala macroscópica (rotura brusca con muy poco gasto de energía y tras muy pequeña deformación, sin apenas deformación plástica), como a escala microscópica (la rotura es también frágil a la escala de los ligamentos microscópicos de la estructura celular), pero no por los planos esperables de clivaje. Por ejemplo, a escala macroscópica, espinas cuya orientación cristalina axial coincide con el eje *c*, ensayadas a flexión, rompen frágilmente por un plano macroscópico perpendicular a su eje, que no es un plano de clivaje [18, 23, 28]. A escala microscópica, la superficie de fractura de los ligamentos del esqueleto de las espinas o del *test* es predominantemente concoidea [14, 21, 23]. Simultáneamente (ver Apéndice), la resistencia a la fractura de placas o espinas de erizos “frescos” es comparable a la de las conchas de moluscos, ambas significativamente mayores que la de cristales de calcita pura normalizada por la densidad relativa del esqueleto mineral [12, 18]. Este comportamiento deriva indudablemente del efecto combinado de la estructura esponjosa desordenada del esqueleto de calcita de los erizos de mar (que produce una dispersión de los estados de tensiones en los ligamentos respecto al estado macroscópico de tensiones) y, especialmente, del carácter *composite* de la bio-calcita a escala microscópica (tejido orgánico que llena la porosidad) y nanoscópica (macromoléculas orgánicas embebidas a escala nanoscópica en la calcita, que alteran las propiedades mecánicas de ésta).

En nuestros fósiles, sin embargo, las fracturas piramidales han ocurrido por clivaje macroscópico, con superficies nítidas que atraviesan las placas. La explicación está en la diagénesis de estos esqueletos fósiles embebidos en estratos de sedimentos calcáreos a lo largo de ~80 millones de años: aunque en sedimentos siliciclásticos el estreoma poroso se suele conservar [34], en sedimentos calcáreos y presencia de humedad ocurre generalmente una oclusión total o parcial de la porosidad por deposición epitaxial de

carbonato cálcico sobre la superficie del esqueleto primitivo, además de la eliminación del *stroma* y de una reducción del contenido de magnesio de la calcita del *stereoma* [1, 3, 35, 36]. Esos procesos diagenéticos en sedimentos calcáreos mantienen el carácter y orientación monocristalinos de las placas de los esqueletos fósiles de erizos de mar; ni siquiera cambia la textura cristalográfica cuando posteriormente ha ocurrido recristalización (en términos geológicos, metamorfización), que aparentemente no se ha dado en los fósiles aquí reportados. Por tanto, lo más razonable para explicar las fracturas observadas es que haya ocurrido la oclusión de la porosidad microscópica por crecimiento epitaxial de calcita por disolución-reprecipitación epitaxial en medio acuoso, convirtiendo cada placa en un monocristal macizo de calcita con la orientación original. Una medida de la densidad de estas placas y un examen microscópico bastaría para comprobarlo. Incluso, en ausencia de una oclusión total de la porosidad, para que se diera la *facies* de rotura de clivaje observada bastaría que la porosidad abierta (continua) hubiera pasado a cerrada (discontinua) por el recrecimiento del esqueleto esponjoso inicial; la transición ocurre para un volumen relativo de calcita de aprox. 70% [28].

En segundo lugar, unas palabras sobre el título de este trabajo. Originalmente (vg., en los famosos libros sobre “*De Natura Fossilium*” de Agricola o “*De Rerum Fossilium ...*” de Gessner, del siglo XVI, el significado de la palabra fósil era estrictamente el etimológico: objetos naturales o artificiales desenterrados y no el actual de restos de origen biológico de épocas geológicas pasadas [37]. El título de este trabajo juega con ambos significados: porque su objetivo es llamar la atención sobre fracturas en unos fósiles, pero también porque la causa de esas fracturas puede estar ligada al enterramiento/desenterramiento de los restos de los equinoideos en cuestión. Como ya se ha dicho, las fracturas “frescas” de esqueletos de equinoideos actuales ocurren por líneas de fractura desordenadas, que no son de clivaje, o por separación en dirección radial por las suturas entre placas (fig.6). Nuestros esqueletos de *Micraster* quedaron enterrados en los sedimentos que también penetraron en su interior, llenándolos total o parcialmente. La acumulación de sedimentos fue aumentando la presión sobre ellos y compactando los sedimentos. Muchos esqueletos de *Micraster* aparecen aplastados y rotos por esa fase inicial de su fosilización y sus fracturas son también o de carácter desordenado (no compuesto de segmentos lineales de clivaje) o por separación por las suturas entre placas (fig. 7). Es decir, son fracturas fósiles por su temporalidad, pero de esqueletos “frescos” en el momento de su fractura. Las

fracturas por clivaje que han dado lugar a las de aspecto triangular que aquí se han discutido son, en algunos casos, recientes, por el brillo característico que muestran; sin embargo, en otros casos la superficie es lisa, pero mate, indicación de que ha sufrido hidratación en el proceso de diagénesis, aunque son fracturas “fósiles” desde el punto de vista temporal. Bajo las placas desprendidas cuando se han observado pirámides libres, se observan en el molde de sedimento compactado las huellas de las líneas de fractura de clivaje que las provocaron, lo que atestigua la antigüedad de éstas (fig. 4).

Para concluir, podemos especular sobre el proceso de formación de las fracturas piramidales: han nacido y propagado bajo estados de tensiones tractivos en el plano de las placas. Por tanto, no en la fase de enterramiento progresivo bajo las capas crecientes de sedimentos, que han producido, por compresión, las fracturas irregulares observadas en esqueletos no totalmente alterados por la diagénesis (aplastamiento con el molde interno no perfectamente compactado todavía). Es posible que condiciones paleo-tensionales tractivas se hayan generado por descompresión en época relativamente reciente, al irse relajando la presión litostática por elevación de la corteza terrestre y posterior erosión de las capas sedimentarias de margas en los afloramientos de estos fósiles. Idealmente, se trataría de estados de tracción plana equilibrada (como en el levantamiento de un domo), que habrían provocado la rotura simultánea de los tres planos de clivaje de las placas del esqueleto, cuya macroestructura es prácticamente una membrana. Pero es más plausible que las fracturas por clivaje conducentes a la formación de las pirámides observadas sean fruto de ciclos térmicos, un factor importante de la degradación de rocas calizas por microagrietamiento, bien estudiada en mármoles, constituidos por calcita policristalina [38-41]. La dilatación térmica de los cristales de calcita es fuertemente anisótropa, con un coeficiente de dilatación térmica de aprox. $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 297 K en dirección del eje hexagonal c y un coeficiente negativo (contracción) de $-3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en direcciones perpendiculares al eje c [42]. El interior (molde) del esqueleto de los erizos es una caliza policristalina originada por compactación de sedimentos, previsiblemente sin textura cristalográfica preferente o muy débil, esto es, con dilatación térmica isótropa. Podemos estimar para el coeficiente de dilatación lineal de la caliza del molde un valor de $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a temperatura próxima a 297 K, aproximándolo como un tercio del coeficiente de dilatación volumétrica de la calcita a 297 K (23.5 K^{-1} ref. [42]). Este valor, dado que la caliza derivada de compactación de sedimentos granulares no es 100% densa, es una pequeña sobreestimación. Un incremento

temperatura de 20 K (ciclos diurnos-nocturnos) induciría una contracción lineal de valor $-6 \cdot 10^{-5}$ en las placas del esqueleto (de orientación basal) adheridas al molde; al mismo tiempo, se produciría una extensión lineal de valor $1.6 \cdot 10^{-4}$ en la superficie del molde. Dado que el espesor del esqueleto de los *Micraster* es pequeño respecto al diámetro del molde, la expansión neta del esqueleto en todas las direcciones de su superficie sería $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2.2 \cdot 10^{-4}$ (aproximación del esqueleto como una membrada delgada); suponemos que la dirección 3 es normal a esa superficie, cuyas placas poseen la orientación (0001). Las componentes de tensión correspondientes a ese estado se pueden calcular mediante elasticidad lineal. En la bibliografía hay abundantes datos sobre las constantes elásticas de la calcita monocristalina o de la magnesio-calcita, *vg.*, refs. [43-45]. Dada la isotropía plana de la calcita sobre el plano (0001), esa expansión biaxial equilibrada se resuelve en un estado biaxial equilibrado de tensiones en las placas del esqueleto, $\sigma_1 = \sigma_2$; las demás componentes de tensión son cero (estado plano de tensiones) en la aproximación de membrana delgada. De las relaciones elásticas, $\epsilon_1 = S_{ij}\sigma_i$ (con la convención de Einstein),

$$\epsilon_1 = (S_{11} + S_{12}) \sigma_1 \quad (1)$$

La ref. [45], que utiliza las constantes de la ref. [46], proporciona los valores $S_{11} = 10.7 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ y $S_{12} = -3.3 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ para esas dos constantes de flexibilidad. Para la deformación calculada de las placas, $\epsilon_1 = 2.6 \cdot 10^{-4}$, el esqueleto estaría sometido a un estado biaxial de tensiones $\sigma_1 = \sigma_2 \approx 35 \text{ MPa}$. La tensión de fractura de la calcita pura monocristalina es, de acuerdo con la escasa bibliografía encontrada (ver apéndice) de 3.4 a 7.8 MPa, por lo que el origen térmico observado en los agrietamientos de estos esqueletos de *Micraster* es totalmente verosímil.

Conclusión

La orientación cristalográfica preferente de las placas de endoesqueletos fósiles de *Micraster coranguinum*, paralelas al plano basal de la calcita, permite explicar las fracturas de morfología piramidal de base triangular (frecuentemente de triángulos equiláteros) que presentan repetidamente esos fósiles cuando la diagénesis ha provocado la desaparición de la materia orgánica del *stroma* y la oclusión de la porosidad del *stereoma* por crecimiento

epitaxial de calcita. Muy probablemente, las fracturas están provocadas por tensiones de origen termo-elástico en los afloramientos de los fósiles.

Agradecimiento

A Marta de Juana y Ana Tellería, de la Biblioteca de TECNUN-Ceit, que me han conseguido amablemente copia de varias referencias clave para la elaboración de este trabajo.

Referencias

- [1] Kroh A., Nebelsick J. H., *Echinoderms and Oligo-Miocene carbonate systems: potential applications in sedimentology and environmental reconstruction*, Int. Assoc. Sedimentol. Publ., 42 (2010) 201-228.
- [2] Kroh A., *Index of living and fossil echinoids 1971-2008*, Ann. Naturhist. Museum Wien, Series A, 112 (2010) 195-470.
- [3] Smith, A. B., "Echinoid paleobiology", George Allen & Unwin, London, U.K., 1984.
- [4] Smith A. B., *Sea urchins (Echinoidea)*, "The Timetree of Life", pp. 302-305, S.B. Blair Hedges and S. Kumar, eds., Oxford Univ. Press, 2013.
- [5] Mongiardino Koch N., Simon E. Coppard S.E., Lessios H.A., Briggs D.E.G., Mooi R. and Rouse G.W., *A phylogenomic resolution of the sea urchin tree of life*, BMC Evol. Biol., 18:189 (2018) 1-18.
- [6] Wainwright S.A., Biggs W.D., Currey J.D., Gosline J.M., "Mechanical Design in Organisms". Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1976. Hay traducción española: "Diseño Mecánico en Organismos", H. Blume Ediciones, Madrid, 1980.
- [7] Raup D.M., *Crystallography of the echinoid calcite*, J. Geology, 67 (1959) 661-674.
- [8] Raup D.M., *The philogeny of calcite crystallography in echinoids*, J. Paleontology, 36 (1962) 793-810.
- [9] Raup D.M., *Crystallographic data for echinoid coronal plates*, J. Paleontology, 40 (1966) 555-568.
- [10] Nichols D., Currey J.D., *The secretion, structure, and strength of echinoderm calcite*. In: "Cell structure and its interpretation", pp. 251–261, S.M. McGee-Russell, K.F.A. Ross, eds., Edward Arnold Ltd., London, 1968.
- [11] Nissen H.-U., *Crystal Orientation and Plate Structure in Echinoid Skeletal Units*, Science, 111 (1969) 1150-1152.

- [12] Weber J., Greer R., Voight B., White E., Roy R., *Unusual strength properties of echinoderm calcite related to structure*, J. Ultrastr. Research, 26 (1969) 255-366.
- [13] Donnay G., Pawson D.L., *X-ray Diffraction Studies of Echinoderm Plates*, Science, 166 (1969) 1147-1150.
- [14] Herman A, Addadi L., Weiner S., *Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals - a study of intracrystalline proteins*, Nature, 331 (1988) 546-548.
- [15] Dubois Ph., *Biological control of skeleton properties in echinoderms*. In "Echinoderm Research", pp. 19-22. De Ridder Ch., Dubois Ph., Lahaye M. Ch., Jangoux M., eds., Balkema, Rotterdam, 1990.
- [16] Berman A., Hanson J., Leiserowitz L., Koetzle T.F., Weiner S., Addadi L., *Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function*, Science, 259 (1993) 776-779.
- [17] Bodenbender B.E., *Patterns of crystallographic axis orientation in blastoid skeletal elements*, J. Paleontology, 70 (1996) 466-484.
- [18] Su X., Kamat S., Heuer A.H., *The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite*, J. Mater. Sci., 35 (2000) 5545-5541.
- [19] Borzęcka-Prokop B., Weselucha-Birczyńska A., Koszowska E., *MicroRaman, PXRD, EDS and microscopic investigation of magnesium calcite biomineral phases. The case of sea urchin biominerals*, J. Molecular Str., 828 (2007) 80-90.
- [20] Moureaux C., Pérez-Huerta A., Compère P., Zhu W., Leloup T., Cusack M., Dubois P., *Structure, composition and mechanical relations to function in sea urchin spine*, J. Str. Biology, 170 (2010) 41-49.
- [21] Seto J., Ma Y., Davis S.A., Meldrum F., Gourrier A., Kim Y.-Y., Schilde U, Sztuck M., Burghammer M., Maltsev S., Jäger C., Cölfen H., *Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine*, PNAS, 109 (2012) 3699-3904.
- [22] Nebelsich J.H., Dynowski J.F., Grossmann J.N., Tötze Ch., *Echinoderms: Hierarchically Organized Light Weight Skeletons*. In "Evolution of Lightweight Structures", pp. 141-155, Ch. Hamm, ed., Springer, Dordrecht, 2015.
- [23] Shenk A.S., Kim Y.-Y., *Unraveling the internal microstructure of biogenic and bioinspired calcite single crystals*, MRS Bulletin, 40 (2015) 499-508.

- [24] Merino M., Vicente E., Gonzales K. N., Torres F.G., *Ageing and degradation determines failure mode on sea urchin spines*, Mater. Sci. Eng. C, 78 (2017) 1086-1092.
- [25] Pérez-Huerta A., Coronado I., Hegna T.A., *Understanding biomineralization in the fossil record*, Earth Sci. Rev., 179 (2018) 95-122.
- [26] Grun T.B., Nebelsick J.H., *Structural design of the echinoid's trabecular System*, PLoS ONE, 13(09) e0204432 (2018).
- [27] Grun T.B., Nebelsick J.H., *Structural design of the minute clypeasteroid echinoid Echinocyamus pusillus*, R. Soc. Open sci., 5:171323 (2018).
- [28] Lauer C., Haussmann S., Schmidt C., Fischer P., Rapp D., Berthold C., Nickel K., *On the relation of amorphous calcium carbonate and the macromechanical properties of sea urchin spines*, Adv. Eng. Mater., 1900922 (2020) 1-10.
- [29] Grun, T., Scheven, M., Geiger, F., Schwinn, T., Sonntag, D., Bischoff, M., Knippers, J., Menges, A., Nebelsick, J., *Building principles and structural design of sea urchins: examples of bio-inspired constructions*. In "Biomimetics for Architecture", pp 104-115, Knippers, J., Schmid, U., Speck, T., eds., Birkhäuser, Basel, 2019.
- [30] Perricone V., Grun T., Marmo F., Langella C., Candia Carnevali M.D., *Constructional design of echinoid endoskeleton: main structural components and their potential for biomimetic applications*, Bioinsp. & Biomimetics, accepted manuscript, (2020).
DOI: [10.1088/1748-3190/abb86b](https://doi.org/10.1088/1748-3190/abb86b).
- [31] Viera L.I., *Notas bioestratigráficas sobre una comunidad de equínidos en el cretáceo superior de San Martín (Amescoa Baja, Navarra)*, Munibe, 35 (1983) 29-34. [Notas bioestratigráficas sobre una comunidad de equínidos en el cretáceo superior de San Martín \(Amescoa Baja, Navarra\) \(aranzadi.eus\)](https://www.aranzadi.eus/revistas/munibe/35/29-34.pdf)
- [32] <https://i.pinimg.com/originals/50/2c/de/502cde2eae48e4c3b9fa93accc79770f.jpg>
Consultado en nov. 2020.
- [33] R. J. Haüy, "Essai d'une théorie sur la structure des cristaux", chez Gogué & Née de la Rochelle, libraires, Paris, 1764, p.10.
<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1060890/f2.item.r=.langFR>

- [34] Zachos L.G., *Preservation of Echinoid Fossils, Paleocene and Eocene of Texas*, Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. Trans., 58 (2008) 919-932.
- [35] Oti M.N., Ogbuji L.U., Breuer H., *Diagenetic transformation of magnesium calcite in a monocrystalline rock-forming carbonate skeleton of an echinoderm*, Chem. Geology, 76 (1989) 303-308.
- [36] Wojas N.A., Swerin A.S., Wallqvist V., Järn M., Schoelkopf J., *Iceland spar calcite: Humidity and time effects on surface properties and their reversibility*, J. Colloid. Surf. Sci., 541 (2019) 42-55.
- [37] Rudwick M.J.S., "The Meaning of Fossils: Episodes in the History of Paleontology", 2nd. Ed., Chicago Univ. Press, Chicago, 1976. Hay traducción española: "El Significado de los Fósiles. Episodios de la Historia de la Paleontología", Hermann Blume, Madrid, 1987.
- [38] Siegesmund S., Ullemeyer K., Weiss T., Tschegg E.K., *Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion*, Int. J. Earth Sci., 89 (2000) 170-182.
- [39] Ondrasina J., Kirchner D., Siegesmund S., *Freeze-thaw cycles and their influence on marble deterioration: a long-term experiment*, Geological Society, London, Special Publications, 205 (2002) 9-18.
- [40] Luque A., Leiss B., Álvarez_Iloret P., Cultrone G., Siegesmund S., Sebastián E., Cardell C., *Potential thermal expansion of calcitic and dolomitic marbles from Andalusia, Spain*, J. Appl. Crist., 44 (2011) 1227-1237.
- [41] Ferrero A.M., Migiazza M., Spagnoli A., Zucali M., *Micromechanics of intergranular cracking due to anisotropic thermal expansion in calcite marbles*, Eng. Fract. Mech., 130 (2014) 42-52.
- [42] Fei Y., "Thermal expansion", in Ahrens T.J., ed., Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants, pp. 29-44, American Geophysical Union, Washington, 1995.
- [43] Voigt W., in Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics, Vol. 29. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1992.
- [44] Zhu L.-F., Friak M., Lymperakis L., Titrian H., Aydin U., Janus A.M., Fabritius H.-O., Ziegler A., Nikolov S., Hemzalova P., Raabe D., Neugebauer A., *Ab initio study of single-crystalline and polycrystalline elastic properties of Mg-substituted calcite crystals*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 20 (2013) 296-304.

[45] de Jong M., Chen W., Angsten T., Jain A., Notestine R., Gamst A., Sluiter M., Ande C.K., van der Zwaag S., Plata J.J., Toher C., Curtarolo S., Ceder G., Persson K.A., Asta M., *Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds*, Scientific Data, 2 (2015) 150009. | [doi:10.1038/sdata.2015.9](https://doi.org/10.1038/sdata.2015.9).

[46] Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A., *The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*, APL Materials, 1 (2013) 011002. [mp-3953: CaCO₃](https://materialsproject.org/mp-3953:CaCO3) ([trigonal, R-3c, 167](https://materialsproject.org)) (materialsproject.org)

a

b

c

d

e

f

Figura 1. Desconchados piramidales de base triangular sobre la superficie de esqueletos de *Micraster*. El tamaño de los ejemplares a) y b) es de unos 10 cm. En las figuras c) a d), las divisiones

de la escala son de 1 mm; en estas figuras de detalle se aprecian las líneas de fractura por clivaje cuya intersección da lugar a la eliminación de fragmentos piramidales.

a

b

Figura 2. a) Proyección estereográfica del cristal de calcita ($a=0.499$ nm, $c=1.706$ nm); polos (hkl) sobre el plano basal (0001). Se muestran los tres planos de clivaje $\{10\bar{1}4\}$ y, en rojo, sus trazas (intersecciones) con el plano basal. b) Otro ejemplo de fractura triangular (la escala de la regla es en mm).

Figura 3. Desconchados extensos limitados por segmentos de clivaje. Escalas milimétricas.

Figura 4. Pequeñas pirámides de calcita monocristalina limitadas por planos de clivaje sobre el sustrato de sedimentos compactados que rellenaba el esqueleto. Las divisiones de la escala son mm.

Figura 5. Las dos geometrías de fracturas piramidales: desconchados locales del monocristal de calcita que dejan un hueco piramidal y desconchados extensos que dejan localmente pirámides de calcita de base triangular (en la figura, pirámides de base equilateral en una placa de orientación paralela al plano basal; las caras de las pirámides corresponden a los tres planos de clivaje de la calcita, que forman aprox. 45° con el plano basal).

Figura 6. Fracturas provocadas en esqueletos “frescos” del erizo actual *Echinus esculentus*. La orientación cristalográfica de las placas del esqueleto de este erizo de mar es diferente de la del *Micraster*, tienen la dirección $\langle 0001 \rangle$ paralela a la superficie de las placas [7-9]. En (b), un detalle de separación por la sutura entre las placas; en (c), unas superficies de fractura frágil irregulares cuya rugosidad manifiesta la porosidad del stereoma.

Figura 7. A la izquierda, fósil de *Micraster coranguinum* de unos 60 mm de diámetro, aplastado y con fracturas irregulares del esqueleto (no causadas por clivaje); a la derecha, otro de los fósiles, con esqueleto intacto salvo por desconchados extensos por roturas por clivaje (zona a) o por separación de las uniones entre placas (zona b).

APÉNDICE.

Tensión tractiva de fractura de monocristales de calcita pura monocristalina (espato de Islandia), espinas de tres especies de erizo de mar y conchas de calcita del molusco bivalvo *Pecten caurinus*.

En la tabla siguiente se recogen datos de la resistencia a la fractura a tracción de monocristales de calcita pura, espinas de tres erizos de mar actuales y de la concha de un bivalvo del género *Pecten*, constituida por hojas de calcita (equivalente a la estructura laminar del nácar de aragonito de la mayoría de las conchas de los moluscos).

Tabla A1	Tensión tractiva de fractura (MPa)	% vol. CaCO ₃ (calcita)	Orientación de la dirección de tracción	Ref. y ensayo
Espato de Islandia (monocristal)	3.7 – 7.8	100		[A1]
<i>Heterocentrotus trigonarius</i>	26 ($m = 3.2$)*	~ 50	[0001]	[A2] ensayo de flexión (4 apoyos)
<i>Heterocentrotus mamillarius</i>	36 ($m = 2.8$)*	~ 50	[0001]	[A3], ensayo de flexión (3 apoyos)
<i>Paracentrotus lividus</i>	108 ± 25**	~ 50	[0001]	[A4], ensayo de flexión (viga empotrada)
<i>Pecten caurinus</i>	~ 100	~ 99	Dirección sobre el plano {10 $\bar{1}$ 8}***	[A5], ensayo de flexión (4 apoyos)

*Los valores medidos se ajustan a una distribución de Weibull con exponente m . **Media ± desviación típica. ***De acuerdo con la textura cristalográfica de las conchas de *Pecten* [A6].

Sorprende la falta de datos accesibles en la bibliografía sobre la resistencia tractiva de la calcita mineral monocristalina, extremadamente frágil, cuya función de distribución debería conocerse. En infinidad de artículos de bio-calcita de conchas de bivalvos, esqueletos de equinodermos o cáscaras de huevo se repite constantemente que la resistencia de estos bio-composites es muy superior a la de la calcita pura monocristalina...sin proporcionar ningún valor de ésta.

Sí existen abundantes datos de la resistencia de los materiales de calcita obtenidos mediante dureza por indentación o nanoindentación y, en el caso de las bio-calcitas, por

compresión. Pero estos datos, en el caso de la calcita mineral pura y compacta contienen información de la resistencia a la deformación plástica (por deslizamiento y maclaje); y, en el caso de las bio-calcitas, de la resistencia al aplastamiento de las estructuras esqueléticas *composites* y porosas.

Referencias

- A1. Birch F., Shairer J.F., Spicer H.C., eds., "Handbook of Physical Constants", Geological Soc. of America Special Papers, number 36, 1942.
- A2. Su X., Kamat S., Heuer A.H., *The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite*, J. Mater. Sci., 35 (2000) 5545-5541.
- A3. Lauer C., Haussmann S., Schmidt C., Fischer P., Rapp D., Berthold C., Nickel K., *On the relation of amorphous calcium carbonate and the macromechanical properties of sea urchin spines*, Adv. Eng. Mater., 1900922 (2020) 1-10.
- A4. Laraia V.J., A.H. Heuer A.H., *Microstructures and mechanical behavior of mollusc shells*. In "Structural Ceramics Processing, Microstructure and Properties", Proc. 11th Int. Risoe Symp. on Metall. And Mater. Sci., pp. 79-98. Bentzen J., Bilde-Sorensen, J.J., Christiansen N., Horsewell A., Ralph B., eds., Risoe, Denmark, 1990.
- [A5] Moureaux C., Pérez-Huerta A., Compère P., Zhu W., Leloup T., Cusack M., Dubois P., *Structure, composition and mechanical relations to function in sea urchin spine*, J. Structural Biol., 170 (2010) 41-49.
- [A6] Checa A.C., Esteban-Delgado F.J., Rodríguez-Navarro A.B., *Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves*, J. Structural. Biol., 157 (2007) 393-402.

02/12/2020