

Modificaciones Cristalográficas por Estrés Ambiental en la Ostra *Crassostrea gigas*

/ RUTH IBISATE DIEZ-CABALLERO (1,*), ALEJANDRO RODRIGUEZ NAVARRO (2), JOSÉ L. PIZARRO SANZ (1), JAVIER ELORZA ZANDUETA (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Apdo. 644. 48080, Bilbao (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, Fuentenueva s/n. 18002, Granada (España)

INTRODUCCIÓN.

Los organismos son capaces de sintetizar una gran variedad de minerales que utilizan para muy diferentes funciones (p.ej., fabricación de exo- o endoesqueletos). Los moluscos tienen una gran capacidad de control sobre el proceso de biomineralización, produciendo los cristales con una fase polimórfica, un tamaño y una morfología muy definida, que se conforman de acuerdo a microestructuras muy ordenadas. En el caso de las conchas de ostras aparecen los siguientes tipos de organizaciones microestructurales: simple prismática (SP), regular foliada (RF) y *chalk* (C).

La ostra *Crassostrea gigas*, especie invasora, está perfectamente adaptada a las condiciones de la costa cantábrica y se considera como un excelente bioindicador de contaminación por Tributilestaño (TBT). El TBT es un biocida que genera malformaciones morfológicas y microestructurales significativas incluso en concentraciones de ng/l (Ibiate y Elorza, 2007; Higuera-Ruiz, 2007).

El objetivo de este trabajo es definir las orientaciones preferentes de los cristales de calcita en las microestructuras SP y RF de *C. gigas*, prestando especial atención a las posibles modificaciones en la disposición de los cristales atribuibles a la presencia de TBT en el medio.

MATERIALES Y MÉTODOS.

El estudio se llevó a cabo a partir de cuatro ejemplares de *C. gigas*. Un ejemplar considerado como referente no contaminado, procedente del parque de cultivo "Ostranor S.L", en San Vicente de la Barquera (SVB), y otros tres ejemplares trasplantados de SVB a diferentes puertos vizcaínos,

potencialmente afectados por TBT (puerto deportivo de Getxo: PDG; puerto de Plentzia: PPI y puerto de Zierbena: PZ). En estas zonas se dejaron crecer durante más de dos años. Para estos últimos, se han considerado partes de la concha segregada en SVB durante su fase juvenil así como zonas segregadas en ambientes contaminados durante periodos posteriores.

Las microestructuras formadoras de las conchas se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Jeol JSM-T 220A). Para el estudio de las orientaciones preferentes se han aplicado técnicas de difracción de rayos X con un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur con detector CCD, modelo Sapphire 2 y fuente de RX de tubo cerrado MoK α ($\lambda=0.71073$). Las muestras, de 1x1 mm, se colocaron a 60 mm del detector, sobre un goniómetro posicionado a ángulos $\omega=-35.695^\circ$ y $\kappa=73.673^\circ$, haciendo incidir sobre ellas un haz de 0.5 mm. Se tomaron medidas cada 5° en Φ hasta completar un giro total de 360° . A partir de los datos obtenidos se determinaron las figuras de polos para los picos de difracción característicos de la calcita, con índices de Miller (006), (104) y (110) con el software XRD2DScan (Rodríguez-Navarro, 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Microestructura Simple Prismática (SP).

Corresponde a la capa más externa y está formada por pequeñas unidades prismáticas, paralelas entre sí y delimitadas por unas envueltas orgánicas. Los resultados obtenidos en ejemplares no contaminados de SVB, muestran tendencias de ordenación cristalográfica variables. En unos casos, las figuras de polos indican una distribución totalmente aleatoria de los cristales, sin que se puedan definir

orientaciones preferentes (Fig. 1A). En otra zona de la misma concha, la figura de polos (006) muestra un máximo central, y la (104) un anillo de intensidad más o menos homogénea. Entre el anillo y el centro de la figura hay un ángulo de separación de 44° , que corresponde al ángulo interfacial entre las caras que definen el romboedro de la calcita ($10\bar{1}4$) y las caras perpendiculares al eje *c* (0001). Esta disposición indica que los cristales de calcita, están orientados con el eje *c* paralelo y girados con respecto a este eje, que es perpendicular a la superficie de la concha (Fig. 1B). Estas observaciones concuerdan con las descritas por Checa et al (2005) y MacDonald et al (2010).

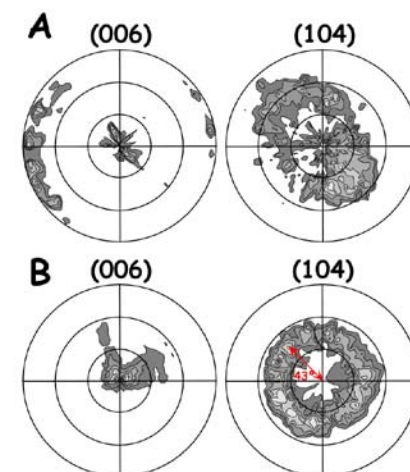


fig 1. Figuras de polos para las reflexiones (006) y (104) de la calcita en la microestructura SP de una concha de SVB. Distribución desordenada (A) y ordenada (B).

Las observaciones de SEM realizadas sobre la microestructura SP de estos ejemplares, han permitido definir diferentes texturas dentro de las unidades prismáticas que la conforman. En las zonas más externas, los prismas muestran un entramado granular en el que cada gránulo actuaría como un cristal individual con una disposición

palabras clave: Modificaciones cristalográficas, *C. gigas*, TBT, microestructuras.

key words: Crystallographic modifications, *C. gigas*, TBT, microstructures.

independiente. Hacia las zonas más internas, la textura comenzaría a estructurarse hasta formar una textura microfoliada en la zona de contacto con la microestructura RF. Esta secuencia de ordenación permite explicar la variabilidad en las figuras de polos obtenidas, ya que se ha constatado la frecuente fracturación de los prismas dejando en superficie una u otra de las texturas internas descritas.

Los resultados obtenidos en las muestras potencialmente afectadas por TBT (PDG, PPI y PZ) ilustran tendencias similares a las descritas en SVB, sin definirse alteraciones debidas a la acción de este biocida.

Microestructura Regular Foliada (RF).

La microestructura RF presenta un entramado compacto, formado por pequeñas lamelas calcíticas, en continuidad estructural con las microestructuras circundantes (SP y Chalk). Es la microestructura más abundante en *C. gigas* y es en ella donde se han localizado modificaciones cristalográficas, posiblemente debidas a la presencia de TBT en el medio.

La figura de polos para la reflexión (006) muestra un máximo bien definido a 26° del centro (eje c) y a $\approx 42^\circ$ de los tres máximos obtenidos para la reflexión

(104). Estos últimos, definen las caras del romboedro de la calcita, con ángulos interfaciales cercanos a los 75° (Fig. 2). Integrando toda la información y considerando la dirección de crecimiento de los ejemplares podemos afirmar que los cristales de calcita, tendrían como base de nucleación preferente las caras $(10\bar{1}8)$ y se dispondrían con el eje c inclinado 26° en sentido opuesto al crecimiento. Los resultados obtenidos en este trabajo para las muestras de SVB concuerdan con los descritos por Checa et al (2007) para la microestructura RF de *O. edulis*.

Esta misma disposición cristalográfica se ha definido en la RF segregada en SVB por ejemplares posteriormente trasplantados a puertos deportivos. Sin embargo, al analizar partes de la concha segregadas en estos puntos (bajo la acción del TBT), la distribución cristalina varía sustancialmente. En este caso, las figuras de polos (006), (104) y (110) presentan anillos más o menos continuos, manteniendo las relaciones angulares descritas para los ejemplares no contaminados, lo que estaría indicando que los cristales de calcita, pese a mantener las caras $(10\bar{1}8)$ como base de la nucleación, estarían girados con respecto a un eje perpendicular a las mismas (Fig. 2).

CONCLUSIONES.

En el estudio de las orientaciones preferentes en la microestructura SP no se observan variaciones en la disposición de los cristales de calcita al comparar material segregado en SVB y el segregado en ambientes contaminados. Sin embargo, se han podido definir diferencias en el grado de ordenación dentro de la SP de una misma concha. Esto último, es consecuencia de un gradiente de ordenación estructural, evidenciado y apoyado por las observaciones de SEM.

La microestructura RF presenta una fuerte texturación en las conchas de SVB, lo que se traduce en figuras de polos con orientaciones preferentes bien definidas. En la RF producida bajo la acción de TBT, los cristales están girados con respecto a un eje perpendicular a las caras $(10\bar{1}8)$, que se mantienen como base de la nucleación cristalina.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación GIU05/48. Agradecemos a Pablo Vitoria García (SGIKER; UPV/EHU) su imprescindible ayuda y colaboración.

REFERENCIAS.

- Checa, A., Rodríguez-Navarro, A.B., Esteban-Delgado, F.J. (2005): The nature and formation of calcitic columnar prismatic shell layers in pteriomorphian bivalves. *Biomaterials*, **26**, 6404-6414.
- Checa, A., Esteban-Delgado, F.J., Rodríguez-Navarro, A.B. (2007): Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves. *J. Struct. Biol.*, **157**, 393-402.
- Higuera-Ruiz, R. & Elorza, J. (2009): Biometric, microstructural, and high-resolution trace element studies in *Crassostrea gigas* of Cantabria (Bay of Biscay, Spain): Anthropogenic and seasonal influences. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, **82**, 201-213.
- Ibáñez, R. & Elorza, J. (2007): Estudio morfológico y microestructural de *C. gigas* en estuario y puertos deportivos del oeste de la costa de Bizkaia. *Geogaceta*, **43**, 99-102.
- MacDonald, J., Freer, A., Cusack, M. (2010): Alignment of Crystallographic c-Axis throughout the Four Distinct Microstructural Layer of the Oyster *Crassostrea gigas*. *Crystal growth and design*, *In press*.
- Rodríguez-Navarro, A.B. (2007): Registering pole figures using an X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector. *J. Appl. Cryst.*, **40**, 631-634.

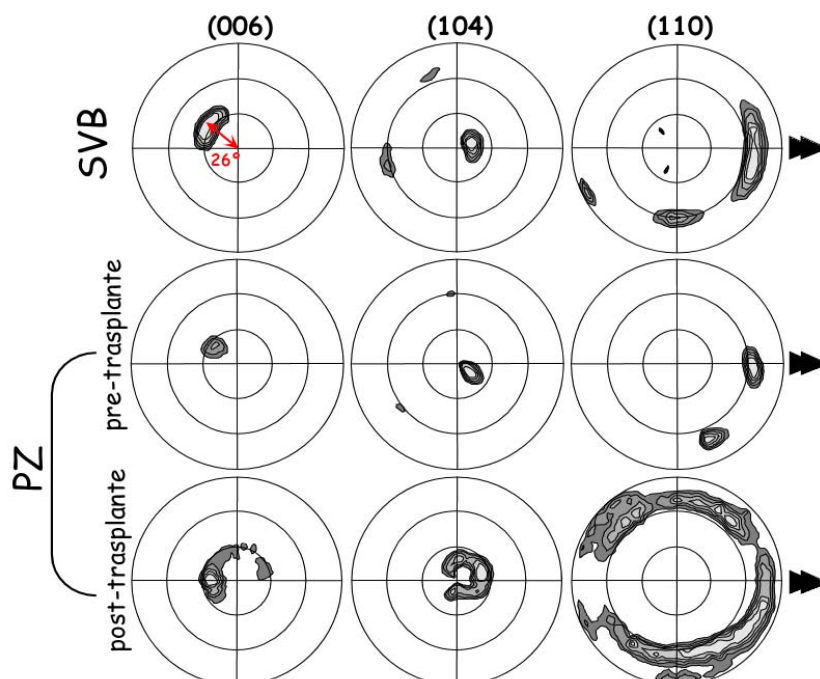


Fig. 2. Figuras de polos para las reflexiones (001), (104) y (110) de la calcita en la microestructura RF de conchas de San Vicente de la Barquera (SVB) y del Puerto de Zierbena (PZ), diferenciándose en este último caso el material segregado antes y después del trasplante en el propio puerto. Las flechas indican la dirección de crecimiento del organismo.