

LA FISIOLOGIA DE LA CRISTAL·LITZACIÓ BIOLÒGICA

Miquel de Renzi i de la Fuente
Departament de Paleontologia de
la Universitat de Barcelona

Els components d'origen orgànic acostumen a formar una part molt important en la constitució de les roques i sediments carbonatats. Ara bé, el seu origen és un procés fisiològic complex que depèn de l'organisme que el produeixi; la textura d'aquestes restes (conquilles, cloves, closques, etc.) és un dels resultats d'aquests processos que hem esmentat, i com que les textures ens interessen des del punt de vista petrològic, hem creu convenient l'estudi dels mecanismes biològics que les formen, els quals, d'altra banda, hem de considerar com a petrogenètics.

El tema d'estudi és complex; els organismes poden construir llurs parts dures amb molts materials; carbonat càlcic, fosfat càlcic i sílice són els materials emprats amb major freqüència; el carbonat es troba, a més, sota la forma de dues variants polimòrfiques: la calcita i l'aragonita. El tema, el cenyirem a l'estudi de la cristallització biològica dels carbonats

En el cas dels carbonats, tindrem dues qüestions a respondre: 1) quina és la font del CO_3 , i 2) quina és la del Ca^{++} . El CO_3 procedeix, en general, del conjunt de processos de l'organisme que rep el nom de cicle de Krebs, que es produeix a nivell cel·lular i que està íntimament lligat amb la funció respiratòria. El Ca^{++} , en canvi, procedeix del medi aquàtic on l'animal viu, en el cas que es tracti d'animals aquàtics (marins o de llac). El procés de cristallització biològica, és, d'acord amb TASCH (1973), un canvi de fase: una fase líquida -solució sobresaturada- està en desequilibri i aleshores es produeix una fase sòlida, cristal·lina, amb la qual cosa torna a obtenir l'equilibri. La cristallització biològica constarà, com qualsevol altra, d'una etapa de nucleació i d'una altra de creixement a partir dels nuclis cristal·lins formats, i poden ésser seguides d'una etapa posterior de recristallització.

Com es desenvolupa aquesta situació és objecte de discussió entre els científics; així, per a TOWE & CIFELLI (1967), la mineralització, als organismes, quasi sempre està relacionada amb una matriu orgànica. Aquesta mineralització, i d'acord amb aquests autors, pot tenir lloc de tres maneres diferents: la primera consisteix en la precipitació de nuclis cristal·lins que posteriorment es desenvoluparan damunt una matriu orgànica que pot ésser des de fibrosa fins a semblant a una fulla; la segona manera en què la mineralització pot succeir és per cristallització del material inorgànic en una espai clos format per matèria orgànica. La darrera possibilitat és la nucleació i creixement de cristalls dins una macromolècula orgànica, i queda restringida al cas de la calcificació de les fibrilles de colàgena de l'os i la dentina.

D'altra banda, DIGBY (1968) parla de la calcificació biològica en general, referida principalment a l'os en allò que respecta a les teories generals, malgrat que el treball es refereix als molluscs; aquest autor cita una teoria enzimàtica, una teoria de la replicació i una darrera, dita de cristal·lització. La teoria enzimàtica consisteix en el fet que la calcificació està relacionada, en general, amb fosfatases, fosforilases i anhidrasa carbònica, cosa que indicaria que la presència d'aquests enzims marcaria el lloc de cristallització del mineral. La teoria de la replica-

ció (template) sustentaria, per al cas de l'os, que una matriu orgànica d'un tipus determinat provocaria la cristallització per un efecte semblant al que pot produir un nucli cristal·lí. La darrera teoria diu que la cristallització del mineral es donarà quan es produeixi la descomposició enzimàtica de determinats complexos que inhibeixen, amb la seva presència, el procés. Per a TOWE & CIFELLI (1967), el mecanisme més general en el món dels invertebrats seria la biocristallització damunt d'una matriu orgànica, la qual es forma extracel·lularment en la major part dels casos; la matriu orgànica regirà damunt seu el procés de cristallització del material inorgànic, el qual creixerà epitaxialment a sobre d'ella. Els aspectes comuns entre la matriu i el mineral que hi cristallitza damunt donaran com a resultat la formació de cristalls orientats; això entraria dins la teoria de la replicació esmentada per DIGBY (1968), com ja veurem més endavant.

Els mateixos TOWE & CIFELLI (1967) diuen que, d'acord amb Glimcher, hom ha de pensar que hi ha un mecanisme que comença el procés de nucleació i subsegüent creixença dels cristalls inorgànics; d'aquesta manera, la nucleació es desencadena per causa de les peculiaritats estereoquímiques del component orgànic sobre el qual es verifica. La juxtaposició precisa de certs grups reactius a la matriu orgànica és capaç de crear regions privilegiades que actuen com a centre de formació de gèrmens cristallins a partir de les solucions metaestables o inestables que l'envolten.

Els principis donats en aquesta introducció, els il·lustrarem amb quatre casos escollits: foraminifèrids, antozous, braquiòpodes i mol·luscs.

FORAMINIFERIDS

D'acord amb TOWE & CIFELLI (1967), existirien en els foraminifèrids uns orgànuls cel·lulars que serien els responsables de la secreció de la matriu orgànica abans de començar la cristallització mineral. Aquesta matriu orgànica -un pròtid- hem de considerar que la formen dos components, l'actiu i el passiu, en allò que es refereix a la calcificació. El grup actiu serà la proteïna, mentre que el grup passiu serà, generalment, un polisacàrid de tipus quitinòideu; aquestes dues fases poden estar en proporcions variables. El grup passiu donarà la configuració general de la closca de l'animal, mentre que l'actiu -la proteïna- servirà com a patró de creixement epitaxial del carbonat càlcic. Aleshores hem de considerar l'estereoquímica de les proteïnes, perquè això ens donarà la clau del procés: tal estructura de la proteïna està relacionada amb algun caràcter estructural de la calcita. Com s'ha suggerit també per als mol·luscs, això es traduirà en el fet que grups carregats negativament, pertanyents als radicals dels aminoàcids de la proteïna, atreguin el Ca^{++} , mentre que aquells grups polars positius facin el mateix amb el CO_3^{--} , la qual cosa donarà lloc a una concentració inicial suficient per a començar la formació de gèrmens cristallins. Les matrius orgàniques que acabem de mencionar no són gaire conegudes en els foraminifèrids, malgrat que la solució de les closques amb l'EDTA permet de posar-les de manifest. D'altra banda, les anàlisis efectuades han mostrat la presència d'aminoàcids i de glucosamina com a constituents de la matriu. El model epitaxial només pot ésser postulat, d'acord amb aquests autors, però malgrat tot, aquest model ens pot explicar que molts foraminifèrids posseeixin una paret de la closca feta de cristalls orientats segons una direcció (estructures dites "radials"). Una orientació preferent com aquesta no és gaire possible concebre-la sinó com a creixement epitaxial damunt d'una estructura ja organitzada. Aleshores, la paret porcellanada, formada per cristalls en complet desordre tridimensional, no permet l'ús d'aquest model d'epitàxia sinó que haurem de pensar en un material orgànic actiu però desordenat (la segona manera segons la

qual aquests autors afirmen que pot tenir lloc la mineralització biològica), dins el qual es produeix la nucleació; tal material actiu deurà estar, possiblement, en estat col·loidal.

ANTOZOUS

Pel que fa als antozous, partirem dels treballs de SORAUF, (1971, 1972). El treball de 1972 discuteix el mecanisme de formació de l'esquelet dels escleractínids i dóna un model de biocristal·lització, que exposarem immediatament; en canvi, el treball de 1971 fa referència als rugosos, grup extingit del Paleozoic i discuteix si aquests corals podien tenir o no un mecanisme igual que el dels escleractínids per a l'esqueletogènesi. Per a SORAUF (1972), el terme biocristal·lització és utilitzat per al procés de formació de l'exosquelet -exteriorment, però immediatament adjacent a l'ectoderm basal de pòlip-. El mateix autor insisteix a utilitzar aquest terme i deixa el terme biomineralització per a la cristal·lització dins una xarxa preexistent o sobre una membrana, com és ara el cas dels mol·luscs o dels foraminífers abans esmentats; en canvi, TASCH (1973) fa servir tots dos mots simultàniament.

En els escleractínids, molta part del material esquelètic ens apareix sota la forma d'esferulits formats per agulles d'aragonita; això va fer que Brian i Hill proposessin que aquests esferulits havien cristal·litzat dins un gel segregat per l'ectoderm basal del pòlip. Això equivaldria a la segona manera de produir-se la cristal·lització segons TOWE & CIFELLI (1967). Per als corals hermatípics, Goreau ha remarcat que el CO_3^{2-} i el Ca^{++} s'uneixen al si d'una matriu de tipus mucopolisacàridic per formar

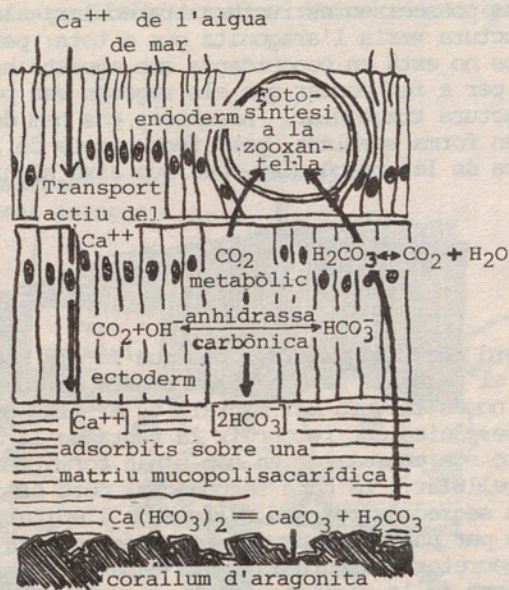


Fig.1 - Mecanisme de la formació de l'exosquelet als antozous segons un esquema donat per GOREAU el 1959 i reproduït a TASCH (1973).

aragonita (figura 1); el mateix autor suggereix que aquesta matriu actuarà com un motlle que regularia la microarquitectura de les agulles d'aragonita; l'eix C de l'aragonita coincideix amb la dimensió major d'aquella, la qual

té els eixos a i b orientats a l'atzar.

Es coneix limitadament tant la configuració com el paper de la matriu mucopolisacarídica; per mitjà de l'EDTA hom a aconseguit posar en evidència aquesta matriu a Fungia; es pot veure com la cara inferior de la matriu no és més que una rèplica inversa del flanc septal, amb la qual cosa quasi es pot concloure que la matriu actua com un veritable motlle, però per a aquesta conclusió calen encara nous estudis, com són la prova que es tracta d'un material durador o si la seva durabilitat no és més que un artefacte que es presenta en preparar l'espècimen; un altre problema seria veure si aquest motlle apareix o no al llarg de superfícies de creixement dins l'esquelet, i sembla que SORAU (1972) no ha vist això clarament en quasi cap dels gèneres per ell estudiats; aquest fenomen l'ha pogut observar a Lophelia prolifera.

El mateix SORAU (1972) comunica que Wise ha pogut veure que a Pocillopora i Pectinia -utilitzant el microscopi de scanning- hi ha cicatrius musculars damunt de les parets septals; això faria necessària la penetració de les fibres musculars, a través de la matriu motlle, fins a la regió de les cicatrius; als gèneres estudiats per SORAU (1972) es poden veure àrees de cristallització incompletes, però això no les garanteix com a àrees d'inserció muscular, ja que no són prou ordenades en la seva distribució.

D'altra banda, el mateix SORAU (1971) ens assabenta que el model de biocristallització que s'ha aplicat als escleractínids, tant per explicar-ne els aspectes globals com els microestructurals, és possible d'aplicar-la als rugosos; fent compte de les dades d'aquest article es pot concloure que els rugosos posseeixen una estructura trabecular als septes, cosa que els aproxima als escleractínids. Hom podria pensar que si el procés de biocristallització va ser el mateix per a tots els antozous, a la vista del fet que tots posseeixen estructura trabecular, aleshores el mineral bàsic de l'estructura seria l'aragonita per a tots; però el que sabem avui dia dels rugosos no està en concordança amb aquesta hipòtesi, ja que hi ha bons arguments per a fer pensar que els rugosos van posseir un esquelet calcíctic amb estructura trabecular. Aleshores ens hem de plantejar la seva esqueletogènesi en forma semblant, però fent compte de la diferent constitució mineralògica de les trabècules i el que això significa.

BRAQUIÒPODES

D'acord amb TASCH (1973), pel que fa als braquiòpodes articulats, ens trobem amb el següent: la conquilla consta de dues capes, la primària i la secundària; només la vora del mantell és el lloc on es dipositen el peridòstrac (capa orgànica que recobreix la resta de la conquilla) i la capa primària, que no són engruixits un cop s'han format; ambdues capes són de secreció extracel·lular. La capa secundària, però és d'origen intracel·lular i cada fibra és segregada per una cèl·lula de l'epiteli extern del mantell i queda recoberta per una membrana que se suposa que és la membrana cel·lular de la cèl·lula secretora (figura 2a). La capa prismàtica està en continuïtat amb les fibres de la capa secundària i, molt possiblement, va ser formada per secreció extracel·lular de l'epiteli extern, cosa que explicaria el seu engruiximent subsegüent.

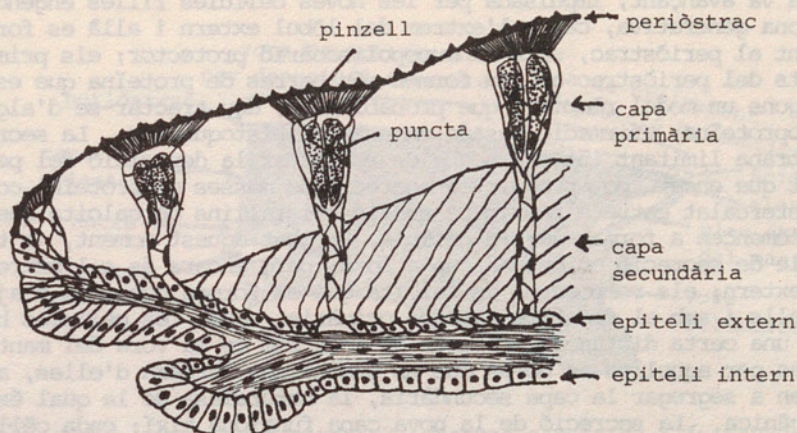


Fig. 2a - Relació entre estructures histològiques i minerals en un braquiòpode terebratulíid, basat en TASCH (1973).

L'augment marginal del revestiment pal·liat d'una valva de braquiòpode articulada, segons WILLIAMS (1971), va regulat per una zona generativa que es disposa dins el solc que separa els lòbuls intern i extern de la vora del mantell; la part que realment actua és el lòbul extern, compost de cèl·lules secretores que van actuant per torn progressiu i que gradualment produeixen des del periòstrac fins a les dues capes de l'esquelet calcari pròpiament dit. Nosaltres seguirem la història d'una cèl·lula secretora des que neix: (figura 2b) la superfície secretora d'una cèl·lula que acaba de

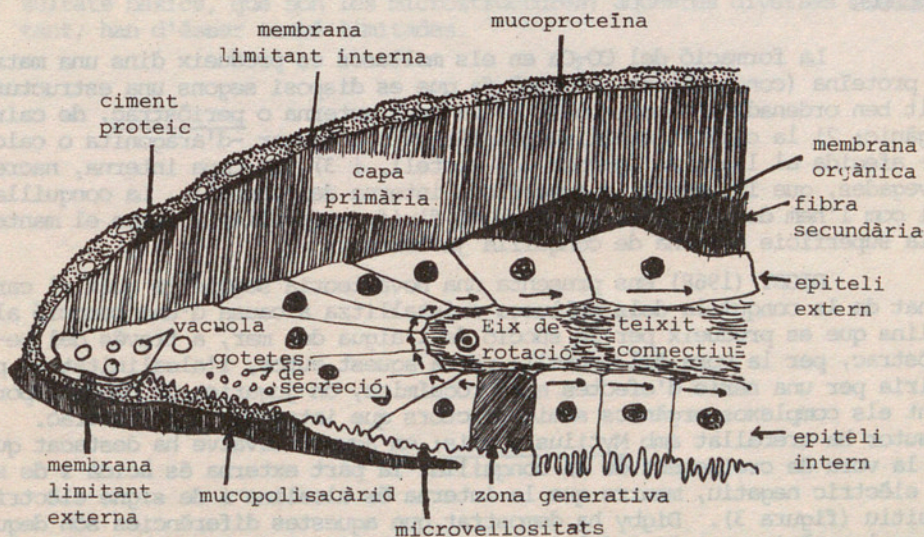


Fig. 2b - Vora d'una valva de Notosaria que mostra la manera de formar-se les tres capes de la conquilla -segons WILLIAMS (1971).-

néixer posseeix microvellositats curtes i segrega un mucopolisacàrid; la cèl·lula va avançant, impulsada per les noves cèl·lules filles engendrades a la zona generativa, cap a l'extrem del lòbul extern i allà es forma ràpidament el periòstrac, sota el mucopolisacàrid protector; els primers constituents del periòstrac que es formen són barres de proteïna que es dispersen segons un model ròmbic i que probablement, deu tractar-se d'algun tipus de mucoproteïna, afirmació basada en estudis histoquímics. La secreció de la membrana limitant interna acaba de realitzar la deposició del periòstrac, malgrat que encara pot produir-se secreció de masses de proteïna com a ciment intercalat entre els primers nuclis cristallins de calcita que de seguida comencen a formar-se; la cèl·lula, arribat aquest moment, ja té la superfície de secreció orientada cap a fora, però encara és a l'extrem del lòbul extern; els romboedres de calcita que es formen comencen a ajuntar-se entre ells i amb el front de la capa primària. Quan les cèl·lules han corregut ja una certa distància respecte de l'extrem de la vora del mantell, des plaçades per aquelles de noves que es produeixen darrera d'elles, aleshores comencen a segregar la capa secundària, la naturalesa de la qual és calcàreo-orgànica. La secreció de la nova capa funciona així: cada cèl·lula produeix una membrana, possiblement de la mateixa composició i gruix que el periòstrac; com que les cèl·lules adjacents fan el mateix, les membranes s'uneixen les unes amb les altres i formen una sèrie d'embolcalls, cadascun dels quals conté una fibra calcítica llarga i prima que s'inclina uns 10° respecte a la capa primària (totes aquestes dades vénen de Notosaria).

En conseqüència, cada cèl·lula del mantell de Notosaria produeix sis cobertes successives des del moment del seu naixement: una envolta mucopolisacàridica, una membrana limitant externa, una envolta mucoproteica, una membrana limitant interna, la capa calcària primària i la capa calcàreo-orgànica secundària. Les capes segona, tercera i quarta a dalt esmentades constitueixen el periòstrac, el qual té una importància capital perquè es el que modela l'esquelet calcari.

MOLLUSCS

La formació del CO_3Ca en els molluscs es produeix dins una matriu de proteïna (conquiolina), la qual fa que es disposi segons una estructura molt ben ordenada en tres zones: 1) la capa externa o periòstrac, de caire orgànic; 2) la capa cristal·lina prismàtica o columnar d'aragonita o calcita afegida al llarg de la vora del mantell, i 3) una capa interna, nacre a vegades, que la genera la superfície interna del mantell. La conquilla, tal com l'hem descrita, es forma en el fluid extrapal·lial, entre el mantell i la superfície interna de conquilla ja formada.

DIGBY (1968) ens presenta una nova teoria segons la qual el carbonat de la conquilla dels molluscs cristal·litza a causa d'una reacció alcalina que es produeix per la succió de l'aigua del mar, a través del periòstrac, per la vora del mantell; per a aquest autor, l'alcalinitat es produiria per una sèrie d'efectes electroquímics, on jugarien un paper important els complexos orgànics semiconductors que integren el periòstrac. L'autor ha treballat amb Mytilus edulis; en aquest bivalve ha destacat que de la vora de creixement de la conquilla, la part externa és àcida i de signe elèctric negatiu, mentre que la interna és alcalina i de signe elèctric positiu (figura 3). Digby ha demostrat que aquestes diferències són degudes a la pròpia activitat del mollusc i poden també ésser produïdes en

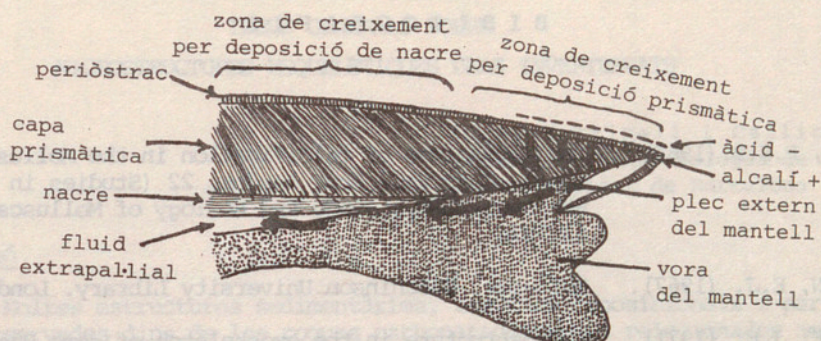


Fig.3 - Relacions entre pH, càrrega elèctrica i formació de la conquilla en Mytilus edulis, segons DIGBY (1968).

succionar aigua del mar a través de la conquilla i del periòstrac semiconductor. D'aquesta manera, l'alcalinitat de la vora interna és la responsable de la precipitació del carbonat; aquest fluid alcalí es troba a l'espai extrapallial. A la capa prismàtica es produeix un flux al llarg dels cristallets, i la deposició de carbonat es verifica als extrems interns de les unitats. La forma del nacre s'explica a partir d'una matriu amb molts plans al llarg dels quals hi ha moviment degut a l'activitat del mollusc.

Malgrat que per a DIGBY (1968) la teoria de la replicació no fa falta per a explicar el cas dels molluscs, nosaltres pensem que la matriu forçosament hi té un paper, car altrament és difícil explicar les complexes estructures orientades que es donen en aquest grup.

A la vista de tots els casos descrits, podem concloure que cada grup d'animals s'enginyen de diverses maneres per a arribar a uns pocs resultats bàsics, que són les microstructures; aquestes diverses maneres, per tant, han d'ésser també limitades.

B I B L I O G R A F I A

- DIGBY, P.S.B. (1968). The mechanism of calcification in the Molluscan shell. *Symp.zool.Soc. London*, 22 (Studies in the Structure, Physiology and Ecology of Molluscs): 93-107.
- MORTON, E.J. (1967). *Molluscs*. Hutchinson University Library. London.
- SORAU, J.E. (1971). Microstructure in the exoskeleton of some Rugosa (Coelenterata). *J. Paleontology*, 45 (1): 23-32.
- SORAU, J.E. (1972). Skeletal microstructure and microarchitecture in Scleractinia (Coelenterata). *Paleontology*, 15 (1): 88-107.
- TASCH, P (1973). *Paleobiology of the Invertebrates. Data retrieval from the fossil record*. Jhon Wiley, New York.
- TOWE, K.M. & CIFELLI, R. (1967). Wall structure in the calcareous Foraminifera: cristallographic and a model for calcification. *J. Paleontoly*, 41 (3): 742-762.
- WILLIAMS, A. (1971). Comments on the growth of the shell of Articulate Brachiopods. *Smithsonian Contributions to Paleobiology*, 3: 47-67.