

Formación de carbonato cálcico amorfo inducida por bacterias sulfato-reductoras (*Desulfovibrio vulgaris*)

Aurélie Pace (1*), Arthur Adams (2), Antonio García-Alix (3), Anders Meibom (2,4), María P. Asta (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18071 Granada, España

(2) Laboratorio de Geoquímica biológica, Escuela de Arquitectura, Ingeniería Civil y Ambiental, Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), CH-1015 Lausana, Suiza

(3) Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad de Granada, 18071 Granada, España

(4) Centro de Análisis Avanzado de Superficies, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad de Lausana, Lausana, CH-1015, Suiza

*corresponding author: apace@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato cálcico amorfo (ACC), Bacterias sulfato-reductoras (SRB), Precipitación de carbonato cálcico inducida microbiológicamente (MICP). **Key Words:** Amorphous calcium carbonate (ACC), Sulfate-reducing bacteria (SRB), Microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP).

INTRODUCCIÓN

Los carbonatos constituyen archivos paleoambientales esenciales, ya que registran las condiciones fisicoquímicas del entorno en el momento de su formación mediante su composición química e isotópica (Mora et al., 1996). Esta propiedad permite reconstruir las variaciones ambientales a lo largo de la historia de la Tierra (Henderson, 2002); no obstante, su fiabilidad como indicadores puede verse comprometida si la señal original es alterada por efectos cinéticos durante la cristalización o por procesos diagenéticos.

En los fondos marinos, las bacterias sulfato-reductoras (SRB) viven en ambientes anóxicos y desempeñan un papel fundamental en la mineralización de carbonatos. Estas bacterias influyen de manera indirecta en la formación y transformación de fases minerales al modificar las condiciones geoquímicas locales (pH y alcalinidad), favoreciendo la precipitación de carbonato cálcico en estructuras como tapetes microbianos y microbialitas (Dupraz et al., 2004). Aunque se sabe que muchos organismos biogénicos precipitan inicialmente carbonato cálcico amorfo (ACC) como precursor de fases cristalinas, los mecanismos que controlan la nucleación (Hammes et al., 2003; Benzerara et al., 2014) y la evolución mineralógica en estas etapas iniciales inducidas por SRB son aún poco conocidos.

En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo caracterizar la cinética de precipitación y las fases minerales resultantes de la precipitación de carbonato cálcico inducida microbiológicamente (MICP) por *Desulfovibrio vulgaris*. Los resultados obtenidos pretenden profundizar en el conocimiento de los mecanismos metabólicos de las SRB en la formación de carbonatos bioinducidos, reforzando así su potencial como *proxies* fiables en reconstrucciones paleoclimáticas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de precipitación en lote (*batch*) se llevaron a cabo durante un periodo de cuatro meses bajo condiciones controladas, utilizando cultivos de *Desulfovibrio vulgaris* en medio 63B compuesto por agua de mar sintética (Lin et al., 2022). La incubación se realizó a 30 °C en botellas de 80 mL, empleando esferas de vidrio como sustrato de nucleación. El seguimiento temporal consistió en la toma sistemática de muestras en el tiempo inicial (t_0), a los 5 días y, posteriormente, en intervalos de 10 a 15 días. La evolución química de la fase líquida se monitorizó mediante mediciones de pH, alcalinidad, Cromatografía Iónica y Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Por su parte, los precipitados sólidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS).

RESULTADOS

La precipitación de carbonato cálcico se inicia entre los días 10 y 18, identificada en FTIR por una banda a $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ característica del ACC. Esta señal aumenta progresivamente, indicando un incremento en la cantidad de fase amorfa. Los espectros FTIR muestran además bandas de amidas ($1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), evidenciando la presencia de materia orgánica, así como señales de sílice ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) que puede ser asociadas a la semilla de vidrio. Las observaciones SEM revelan morfologías esféricas típicas de fases amorfas, confirmadas por EDS rico en Ca. Los difractogramas de XRD indican la presencia de halita y pequeñas cantidades de CaCO_3 cristalino (posiblemente calcita), aunque estas fases cristalinas son minoritarias y poco evidentes en FTIR. El pH aumenta de $\sim 6,8$ a $\sim 8,5$, con un incremento notable alrededor del día 20, coincidiendo con la formación de ACC. La concentración de Ca disuelto aumenta inicialmente (≈ 225 a 275 mg/L) y posteriormente disminuye ($\sim 200\text{ mg/L}$), puede indicar su consumo durante la precipitación.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Los resultados muestran que la precipitación está dominada por la formación de ACC persistente. El aumento del pH refleja la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras, que genera la sobresaturación necesaria para la nucleación. La ausencia de una cristalización significativa sugiere que la transformación del ACC está cinéticamente limitada; la materia orgánica detectada probablemente actúa como un agente estabilizador, inhibiendo la reorganización estructural hacia calcita. Estos hallazgos destacan la importancia de las interacciones orgánico-minerales en la estabilización de fases precursoras. Futuros estudios sobre las señales isotópicas del ACC permitirán evaluar cómo los procesos biológicos y cinéticos modifican la señal geoquímica original, así como desarrollar *proxies* paleoambientales más robustos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del programa EMERGIA bajo el acuerdo EMERGIA20_38594 y el Proyecto PID2024-157386NB-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER/UE.

REFERENCIAS

- Benzerara, K., Skouri-Panet, F., Li, J., Férard, C., Gugger, M., Laurent, T., Couradeau, E., Ragon, M., Cosmidis, J., Menguy, N., Margaret-Olivier, I., Tavera, R., López-García, P., Moreira, D. (2014): Intracellular Ca-carbonate biomineralization is widespread in cyanobacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **111**, 10933–10938.
- Dupraz, C., Visscher, P.T., Baumgartner, L.K., Reid, P. (2004): Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*, **51**, 745–765.
- Hammes, F., Boon, N., de Villiers, J., Verstraete, W., Siciliano, S.D. (2003): Strain-Specific Ureolytic Microbial Calcium Carbonate Precipitation. *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 4901-4909.
- Henderson, G.M. (2002): New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **203**, 1–13.
- Lin, C.Y., Bradbury H.J., Antler G., Burdige, D.J., Bennett, T.D., Li, S., Turchyn, A.V. (2022): Sediment mineralogy influences the rate of microbial sulfate reduction in marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **598**, 117841.
- Mora, C.I., Driese, G.S, Colarusso, L.A. (1996): Middle to Late Paleozoic Atmospheric CO_2 Levels from Soil Carbonate and Organic Matter. *Science*, **271**, 1105-1107.