

# Caracterización geoquímica (orgánica) de los moluscos holocenos del Golfo de Cádiz (Andalucía, España)

*Geochemical (organic) Characterization of Holocene mollusca from the Gulf of Cádiz (Andalucía, Spain)*

T. Torres (\*), L. Canoira (\*\*), F.J. Coello (\*), P. García-Alonso (\*), A. García-Cortés (\*), J. Llamas (\*\*), H. Mansilla (\*), T. Nestares (\*), A. Peláez (\*) y L. Somoza (\*\*\*)

(\*) Dep. Ing. Geológica ETSIM Madrid, Ríos Rosas 21, 28003-Madrid.

(\*\*) Dep. Ing. Química y Com. ETSIM Madrid, Ríos Rosas 21, 28003-Madrid.

(\*\*\*) Instituto Tecnológico Geominero de España (División de Geología Marina, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid).

## ABSTRACT

*This paper deals with amino acid racemization ratios and aspartic acid preservation in Holocene (8ka and 2ka old) and today gastropoda, pelecipoda and echinoderma shells from the Gulf of Cadiz. Today samples revealed a relative high aspartic acid racemization process, but there is a net stepwise between the three sampled localities. There is also a fast, time dependent, aspartic acid loss.*

**Key words:** coastal deposits, Holocene, organic geochemistry, amino acids, mollusca.

*Geogaceta*, 19 (1996), 150-153

ISSN: 0213683X

## Introducción

El análisis de las tasas de racemización de los aminoácidos remanentes en moluscos del Pleistoceno, se ha revelado como un excelente sistema de datación absoluta de depósitos continentales y marinos. Dado que en la bibliografía se dan numerosas referencias a las diferentes cinéticas de racemización que se observan al analizar muestras de diferentes géneros de moluscos, Wehmiller (1984, 1993), que también se han detectado en los trabajos realizados por el laboratorio de datación por racemización de aminoácidos de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, se decidió realizar un análisis de las diferencias en las cinéticas espontáneas de racemización de materiales recientes, del Holoceno, que será el objeto de esta comunicación; también está en curso el análisis de la cinética de racemización en animales actuales inducida térmicamente.

## Los desmuestres

Las muestras provienen de tres zonas distintas, Fig.1, también con edades distintas y en ellas se han recogido ejemplares de diferentes géneros de pelecípodos, gasterópodos, escafópodos y equinodermos:

El nivel más reciente muestreado es el de la playa actual (zona mojada) de El Rompido (Huelva), en esta zona parece una

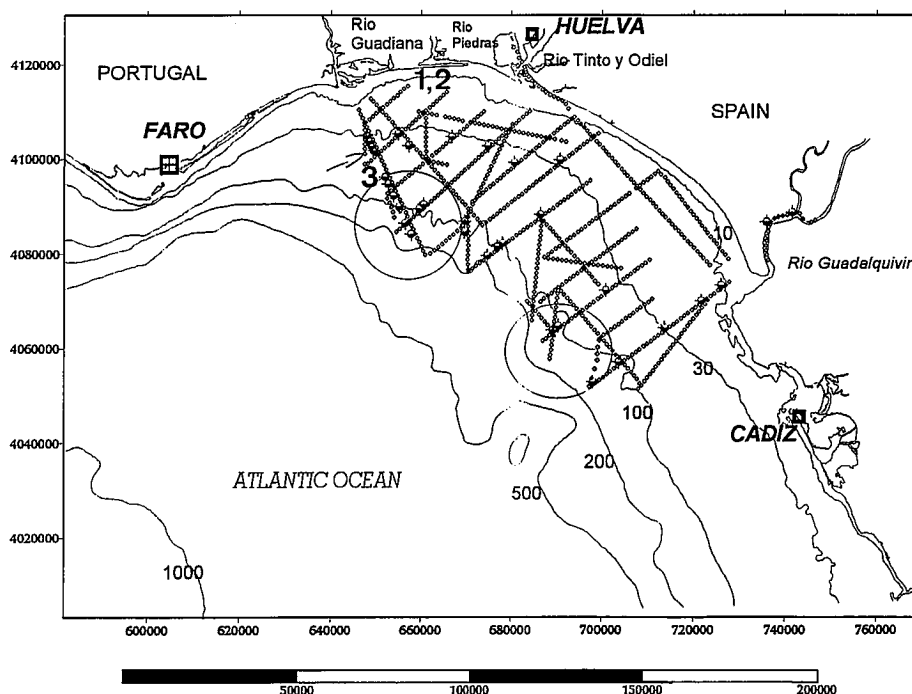


Fig.-1.Situación geográfica de las muestras: playa actual(1), barra holocena (2) y sondeo Golca 1 (3). Las barras indican perfiles de sísmica.

Fig. 1.-Geographical situation of sampled areas: actual beach (1), holocene bar (2) and «vibrocore» Golca I. Seismic profiles indicated with bars.

abundante variedad de restos de moluscos entre los que se identifican los géneros siguientes: *Anomia* sp., *Chlamys* sp.,

*Exogyra* sp., *Ostrea* sp., *Murex* sp., *Pespelicani* sp., *Natica* sp., *Lyria* sp. y *Turritela* sp. Como es normal, todos los

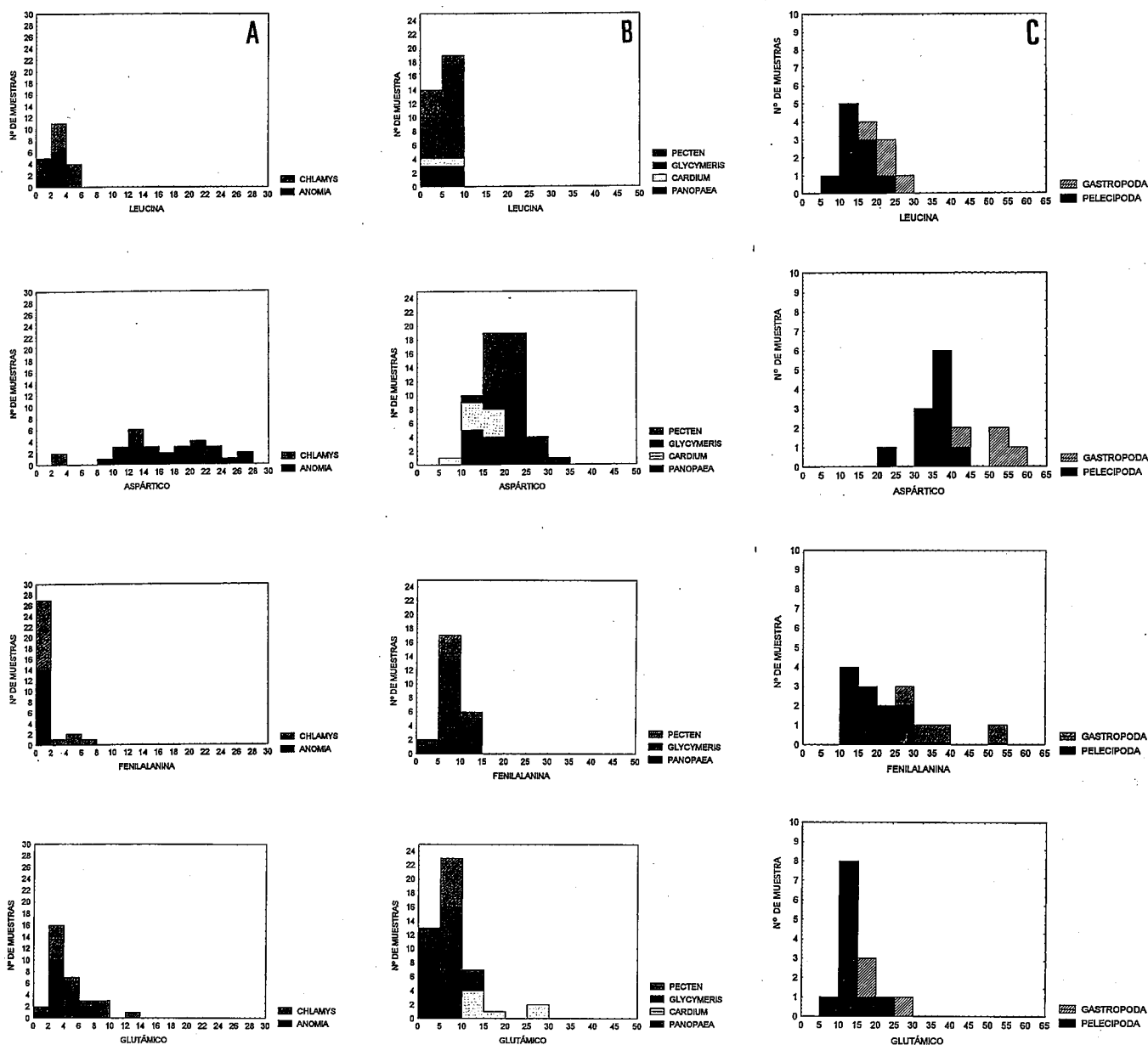


Fig.-2. Relaciones de racemización en muestras de: A-playa actual, B-barra holocena, C-sondeo Golcal.

Fig. 2.-Racemization ratios histograms. A-today beach, B-holocene bar, sondeo Golcal.

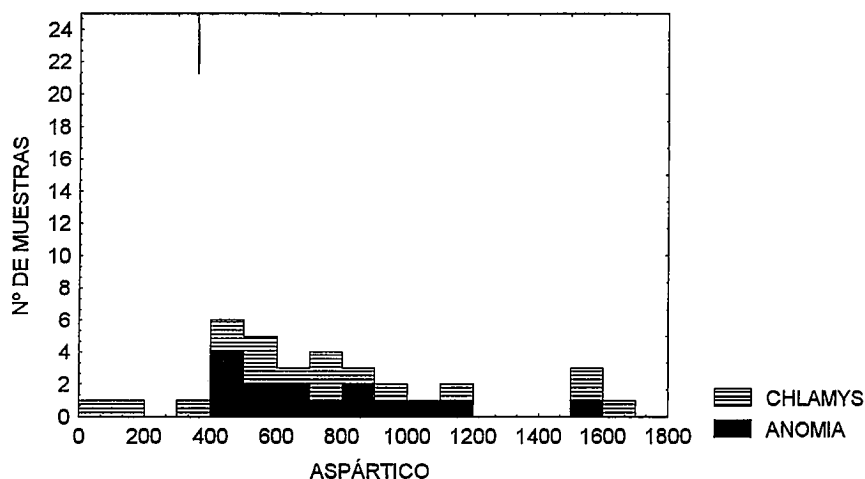
ejemplares están muy bien conservados, conservan toda el coloración del periostraco y así como el ligamento, predominantemente compuesto por conchiolina.

El siguiente nivel corresponde a una acumulación de grandes conchas de pelecípodos por encima de la playa actual, 2-2.5m, se correspondería con el punto R2203 de Zazo *et al.* (1993) al que dan una edad de  $^{14}\text{C}$  (calibrada) de 2235-2175 BP. Son muy abundantes los restos de *Panopaea* sp., *Pecten* sp., *Lutraria* sp., *Cardium* sp. y *Glycymeris* sp. Están muy bien conservados y se suelen preservar restos del ligamento.

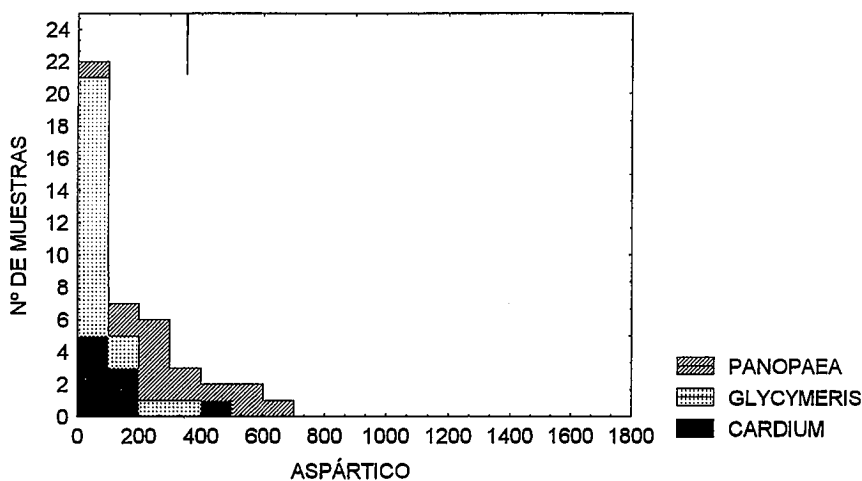
El punto de desmuestra mas antiguo corresponde a un sondeo «off shore» - GOLCA S1, realizado en el golfo de Cádiz por el método «vibro corex» bajo 62 m de lámina de agua en el que se desmuestra un prisma de acreción que tentativamente corresponde a una edad de 10 ka. El espesor total del prisma de acreción, en la zona del sondeo es de unos 3 m. El material extraído corresponde a pelecípodos, en muchos casos inmaduros y con marcas de haber sido depredados por gasterópodos: *Venus* sp., *Pecten* sp., *Cardium* sp. y *Tellina* sp., hay restos de conchas de pelecípodos de gran talla *cf. Lutraria* sp. Los gasterópodos

están representados por grandes cantidades de *Turritella* sp., todos ejemplares inmaduros y *Buccinus* sp., los escafópodos están representados por *Dentalium* sp. Se analizaron también muestras procedentes de caparazón de equinodermos regulares. Estos materiales suelen estar muy bien conservados y los fragmentos de pelecípodos de gran talla, *Pecten* sp. y *cf. Lutraria* sp. corresponden a material de una lumaquela que forma la base del prisma desmuestreado, Somoza com. pers., aparecían envueltos en una matriz fangosa muy rica en materia orgánica (gris oscura).

### PLAYA ACTUAL



### BARRA HOLOCENA



### SONDEO "GOLCA 1"

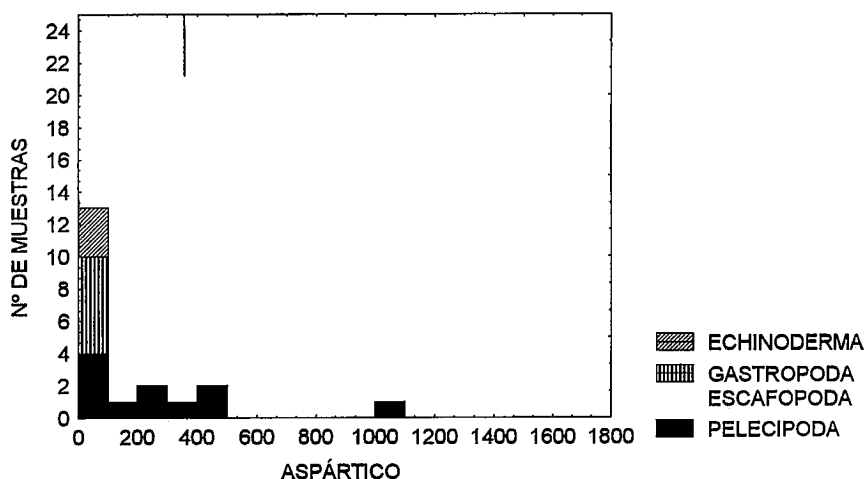


Fig.-3.- Histogramas de las áreas (:1000) de los picos (D+L) del ácido aspártico en los cromatogramas (peso muestra 80mg, volumen inyectado 10 microlitros). La raya vertical marca el área de una muestra standard de 80mg que contiene 0.025mg de ácido aspártico.

Fig. 3.- Histograms of the peak areas (:1000) of aspartic acid (D+L) sample chromatograms (sample weigh 80mg vol. injec. 10 microlit.) Vertical tick indicates the area of a aspartic acid standard (0.025 mg of aspartic acid in a 80mg weigh artificial sample).

### Aspectos tafonómicos.

La «situación tafonómica» de los tres puntos de muestreo es bastante diferente y puede resumirse como sigue:

-Los materiales actuales provenientes de la línea mojada de la playa desde el momento de su llegada han estado sometidos, aproximadamente, a la temperatura del agua del mar en esta zona, al calentamiento producido por la insolación y al «refrescamiento» producido por la evaporación del agua marina que los moja. La posible oxidación de la materia orgánica, a causa de su exposición aérea debe ser irrelevante.

-Los materiales holocenos mas modernos de la flecha de El Rompido posiblemente sean los que están sufriendo las peores condiciones ambientales: largos y elevados períodos de insolación, percolación de aguas meteóricas susceptibles de arrastrar aminoácidos y llegada de contaminantes, hay manchas de hidrocarburos probablemente aportadas durante tempestades. Posiblemente la materia orgánica haya sufrido cierta oxidación.

-Los restos orgánicos del área del sondeo «vibro corex», aparentemente están en las mejores condiciones ambientales: a temperatura mucho mas constante y baja, pero sobre todo sus aminoácidos protegidos de la acción oxidante de la atmósfera.

### Análítica

Si el tamaño lo permitía, mediante una minibroca de sinter de diamante, se tomaron muestras circulares de las diferentes conchas, intentando tomar varias sobre el mismo ejemplar, siempre la valva izquierda en los pelecípodos, para observar variaciones individuales; cuando la concha era pequeña se trituraba directamente. La cantidad a analizar, unos 80 mg, se limpió exhaustivamente mediante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl concentrado, dependiendo el tiempo de limpieza en buena parte en función del grosor de la concha o del caparazón.

Para su análisis mediante cromatografía de gases (GC), las muestras se prepararon según el método propuesto por Goodfriend (1991) y Goodfriend y Meyer (1991), descrito en Torres *et al.* (1994). y que en resumen consiste en la hidrolización de los aminoácidos mediante ataque con HCL durante veinte horas a 100°C y su análisis posterior como ésteres N-trifluoroacetilpropílicos en un cromatógrafo HP 5890 A(II) con detector FID y columna Chirasil-Val L de 25 m de longitud.

Los diferentes aminoácidos fueron identificados a partir de un patrón artificial preparado en el laboratorio de datación por racemización de aminoácidos de la ETSIMM

y rutinariamente se identificaron D-L alanina, D-L valina, D-L prolina, D-L leucina, alle-ille isoleucina, D-L leucina, D-L ac. aspártico, D-L fenilalanina y D-L ac. glutámico.

### Discusión

Se van a discutir los aspectos geoquímicos de los aminoácidos retenidos en las conchas según dos aspectos: cinética según géneros o grupos y preservación de aminoácidos en las tres zonas de muestreadas.

En la Fig. 2 se representan los histogramas de los grados de racemización (relación dextrógiro a levógiro en %) de los siguientes aminoácidos: leucina, ácido aspártico, fenil alanina y ácido glutámico para muestra de la playa actual (A), playa holocena (B) y sondeo (C). Un primer análisis de los mismos, pone de manifiesto que el grado de racemización resulta coherente con la edad de las zonas muestreadas, alcanzándose los valores mas altos en el sondeo (C), sin que la protección de la «situación tafonómica» actual del punto haya actuado como retardante de la racemización. Los valores de racemización son coherentes con la edad que se le supone al nivel muestreado.

Las muestras procedentes de la playa actual (A) en la que se contemplan sólo los análisis de ejemplares de los géneros mas abundantes, *Chlamys* y *Anomia*, ponen de manifiesto dos puntos de interés: la racemización detectada en todos los aminoácidos figurados en los histogramas, con excepción de la fenilalanina, resulta ser netamente mas alta que la **racemización del método**, calculada a partir de conchas de gasterópodos vivos, que fueron tratados según el método standard. La racemización del ácido aspártico parece haber sido mas rápido en *Anomia* que en *Chlamys*, lo que se invierte, aunque no de forma muy marcada en los tres aminoácidos restantes.

Los histogramas de las tasas de racemización de las muestras de la barra holocena (B), también presentan características interesantes como es la homogeneidad de racemización en el caso de la leucina y la gradación de velocidad en el sentido *Glycymeris* < *Pecten* < *Panopaea* < *Cardium*, que prácticamente es la inversa para el ácido glutámico y la fenilalanina, que prácticamente no existe en el género *Cardium*.

Los histogramas de las tasas de racemización de las muestras procedentes del sondeo «vibro core» (C), revelan una homogeneidad de comportamiento general de la racemización de los aminoácidos, coherente

con los datos que se han obtenido en otras zonas de la Península Ibérica en la que se han desmuestreado y analizado moluscos: los grados de racemización se ordenan en el sentido siguiente: ácido aspártico > fenilalanina = leucina > ácido glutámico. Aunque lo más notable es la diferencia que existe entre la racemización de los muestras de pelecípodos y las de gasterópodos; estos últimos dominante-mente compuestos por *Turritella* sp. poseen una velocidad de racemización netamente superior que se marca de forma especial en el ácido aspártico y en la fenilalanina.

Aunque los análisis del laboratorio de datación por racemización de aminoácidos de la ETSIMM, se suelen dedicar al cálculo de tasas de racemización y su ulterior conversión en dataciones numéricas, los resultados del análisis cromatográfico, también pueden emplearse para estimar cuestiones de índole geoquímica, como puede ser la estimación de la preservación de los aminoácidos en los ambientes geológicos. A tal fin se han representado en la Fig. 3 los histogramas de las áreas totales (divididas por mil) de los picos del ácido aspártico (D+L) de las muestras de las tres localidades objeto de este estudio. El análisis por cromatografía de gases se basa en la obtención de unos picos característicos de la substancia a analizar, cuya área será proporcional a la señal que emite el detector, función, a su vez, de la concentración en la muestra. Como dato de orientación se ha añadido una marca indicando el área (dividida por 1000), correspondiente a una muestra "standard" (80 mg) que tuviera 0.025 mg de ácido aspártico total. Evidentemente, este análisis tiene la limitación del desconocimiento de la proporción de aspártico total en la concha del organismo vivo, aunque puede servir como dato orientativo de la diagénesis inicial de los moluscos.

En las muestras de la playa actual (A), hay cantidades notables de ácido aspártico y no se detectan diferencias entre las distribuciones de los valores en los géneros objeto de estudio, *Chlamys* y *Anomia*. En los histogramas de las muestras de la barra holocena, aparece un notable descenso con respecto a las conchas de pelecípodos actuales y éste está especialmente marcado en *Glycymeris* y *Cardium*, siendo visiblemente menor en *Panopaea*. Intuitivamente parecería que el grosor de las conchas de *Glycymeris*, casi 10 mm, justificaría una mayor preservación del aminoácido, pero aparentemente debe de correlacionarse esta pérdida con su ultraestructura. La visible porosidad e

inconsistencia de los *Cardium* explicaría el posible lavado de sus aminoácidos. Las muestras del sondeo «vibro core» Golca-1, sorprendentemente tienen pocos aminoácidos, en especial las de gasterópodos y equinodermos, podría tener alguna relación con su composición aragonítica? Es mas sorprendente la baja presencia de ácido aspártico en los pelecípodos, aunque es verdad que, pese a no reflejarse en el histograma, los valores mas altos corresponden a muestras de *Venus*, que en muchos casos, si nó ejemplares maduros sí tenían tallas que se acercaban a las de los adultos, cosa que no ocurre con el resto de conchas de pelecípodo analizadas, que corresponden a ejemplares diminutos altamente inmaduros.

### Conclusiones

Incluso en muestras muy recientes se mantiene una gradación creciente de las tasas de racemización de los diferentes aminoácidos, lo que permite abrir una interesante vía de dataciones para períodos temporales muy recientes, aunque al certificar las cinéticas diferenciales existentes entre los distintos géneros, se deberá trabajar con grupos afines. Se pone de manifiesto que la pérdida de aminoácidos, al menos en lo que al ácido aspártico se refiere, es un proceso relativamente rápido y que parece no depender del aislamiento de la acción atmosférica del resto orgánico.

### Referencias

- Borrego, Morales, J.A. Pendon, J.G. (1993). *Journal of Coastal Research*, 9: 242-254.
- Goodfriend, G.A. Meyer, V. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:293-302.
- Goodfriend, G.A. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta*: 293-302.
- Torres, T. Canoira, L. Cobo, R. Coello, F.J. García, P. García Cortés, A. Hoyos, M. Juliá, R. Llamas, J. Mansilla, H. Meyer, V. (1994). *Geogaceta*, 17: 102-105
- Wehmiller, F.J. (1984). *Quat. Res.* 22:109-120
- Wehmiller, F.J. (1993). M.E. Engel and S.A. Macko eds. *Organic Geochemistry* Plenum press NY:755-783.
- Zazo, C. Goy, J.L. Somoza, L. Dabrio C.J. Belluomini, G. Improta, S. Lario, S. Bardají, T. Silva P.G. (1995). *Journal Coastal Research*, 10 (4):933-945.