LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA Y LOS ELEMENTOS TRAZA DE AMUSSIOPECTEN BARANENSIS (PECTINIDAE) COMO INDICADORES PALEOAMBIENTALES, EN EL LANGHIENSE CATALÁN

A.Vázquez (1), I.Zamarreño (1), J.de Porta (2) y F.Plana (1)

(1).- Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (C.S.I.C.). Martì y Franqués s/n. 08028.- BARCELONA.

(2).- Dept. de Geología Dinámica, Geofísica i Paleontología. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona. Martì y Franqués s/n. 08028.-BARCELONA.

RESUMEN

Se determinan los contenidos en δ^{18} O, δ^{13} C, Ca, Mg, Sr, Na, Mn, Ba y B en la capa calcítica foliada externa de 60 ejemplares de *Amussiopecten baranensis* (Almera y Bofill) muestreados en dos sucesiones marinas someras langhienses (biozona N8 de Blow) del sector SE del Penedès (Barcelona). Se discute la utilidad en el análisis paleoambiental de los parámetros geoquímicos citados.

El análisis microestructural y la composición geoquímica indican que la calcita de la capa foliada externa no está afectada por la diagénesis. Tanto los isótopos estables de oxígeno y carbono como los contenidos elementales de A. baranensis son similares a los de otros pectínidos actuales y miocenos. A. baranensis sintetiza la calcita en equilibrio isotópico con el agua del medio y ejerce durante la segregación del carbonato un fuerte fraccionamiento vital respecto a las concentraciones de los elementos en el agua del mar. El fraccionamiento vital produce un enriquecimiento en la calcita biosegregada en Na, Mn y Ba y un empobrecimiento en Mg respecto a las calcitas precipitadas inorgánicamente en agua marina. La incorporación de Na, Sr y B en la calcita de las conchas de A. baranensis parece estar relacionada con la salinidad del medio, mientras que la concentración de Mg y en menor medida la de Ba son termodependientes, y la de Mn está regulada por la temperatura y el nivel de oxígeno del agua.

Se concluye que en el estudio paleoambiental y en el establecimiento de la estratigrafía isotópica de sucesiones margosas marinas de edad miocena que presenten abundancia de pectínidos, puede ser más útil y preciso el empleo de estos pelecípodos que el de foraminíferos.

Palabras clave: Análisis paleoambiental, Isótopos estables, Elementos traza, Temperatura isotópica, Pectinidae, Mioceno, Penedès, España.

ABSTRACT

The δ^{18} O, δ^{13} C, Ca, Mg, Sr, Na, Mn, Ba, and B contents were determined for outer foliated calcite of the most-external pallial zone in shells of *Amussiopecten baranensis* (Almera and Bofill). Sixty specimens from two shallow marine successions from the Penedès Basin (NE Spain) were analyzed. All the shells are Langhian in age (N8 biozone of Blow).

Mineralogical, microstructural, and geochemical analyses all show that the foliated calcite has not been affected by diagenesis. Stable isotopes and trace element contents of A. baranensis follow the trends of Recent and Miocene Pectinidae. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values seem to suggest that A. baranensis segregates its calcite in equilibrium with seawater. The partition coefficients of Na, Mn, and Ba in the calcitic layers are higher in this species and in the Pectinidae than their "inorganic" equivalents, while the partition coefficient of Mg is lower. In A. baranensis Na, and B contents appear to be related to the salinity of sea-water, while the Mg and Ba are affected by temperature. The Mn concentration is related to temperature and oxygen level of water.

Key words: Paleoenvironmental studies, Stable isotopes, Trace elements, Isotopic temperatures, Pectinidae. Miocene. NE Spain.

Vázquez, A., Zamarreño, I., de Porta, J. y Plana, F. (1991): La composición isotópica y los elementos traza de Amussiopecten baranensis (Pectinidae) como indicadores paleoambientales en el Langhiense catalán. Rev. Soc. Geol. España, 4: 215-227.

Vázquez, A., Zamarreño, I., de Porta, J. and Plana, F. (1991): Isotopic and trace elements in *Amussiopecten baranensis* (Pectinidae) as paleoenvironmental indicators in the Langhian of Catalonia (Spain). Rev. Soc. Geol. España, 4: 215-227.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de biomineralización de las conchas carbonatadas es muy complejo y en muchas especies está influido en gran medida por las condiciones fisicoquímicas del agua ambiental (Brand y Morrison, 1987), por lo que la composición isotópica y elemental de las conchas de diversas especies registra una señal paleoambiental. A partir de los años cincuenta y especialmente desde comienzo de los ochenta, se determinaron las relaciones isotópicas δ^{18} O y δ^{13} C y los contenidos en elementos traza de los caparazones carbonatados de numerosos organismos desde el Paleozoico a la actualidad.

Entre los estudios geoquímicos de organismos marinos actuales destacan los de Epstein y Lowenstam (1953), que determinan las relaciones isotópicas de moluscos de las Bermudas, el de Lloyd (1964) centrado en los moluscos de Florida, los de Mook (1971) y Eisma et al. (1976) que analizan los moluscos de la costa holandesa, y el de Masuda e Hirano (1980) sobre los pelecípodos actuales del Pacífico. Krantz et al. (1987) describen la geoquímica de bivalvos actuales de la costa atlántica de Estados Unidos, Brand et al. (1987) la de los moluscos de la costa oeste de Canadá, De Deckker et al. (1988) estudian los ostrácodos del golfo de Carpentaria en Australia. Barrera et al. (1991) analizan pectínidos de la Antártida. Por lo que respecta a los organismos marinos fósiles, existen también estudios como el de Taira (1976) en el que se analizan los moluscos pleistocenos del Japón, el de Buchardt (1977) sobre los moluscos paleocenos de Dinamarca, y los de Wagner et al. (1979) y Brand (1983, 1987) centrados en los moluscos y braquiópodos del Carbonífero de Arkansas y Kentucky respectivamente, entre otros. Otros autores han estudiado organismos dulceacuícolas o continentales tanto fósiles como recientes (Chivas et al., 1986; Rosenthal y Katz, 1989; Rosenthal et al., 1989; Abell y Williams, 1989; Anadón y Julià, 1990).

Del mismo modo que los estudios de los años 50 y 60 dieron lugar a trabajos en los que se recopilan las características geoquímicas de numerosas especies (Chave, 1954a y b; Lowenstam, 1961; Pilkey y Goodel, 1964; Keith *et al.*, 1964; Keith y Weber; 1964 y Dodd, 1967), en la actualidad se han realizado trabajos de recopilación sobre los procesos biogeoquímicos que regulan la incorporación de los elementos traza y de los isótopos δ^{18} O y δ^{13} C en los caparazones carbonatados y su significado ambiental (Rosenberg, 1980; Morrison y Brand, 1986; Brand y Morrison, 1987; Morse y Mackenzie, 1990; entre otros).

De la mayoría de los estudios recientes se desprende que, para caracterizar las composición isotópica y elemental de los caparazones carbonatados y evaluarlos paleoambientalmente, es necesario asegurarse que los ejemplares analizados no hayan estado afectados por la diagénesis. Una primera precaución para prevenir la existencia de diagénesis, es seleccionar series de muestreo que contengan fauna aragonítica y calcítica con la mineralogía original preservada. El aragonito es una fase mineral metaestable mientras que la calcita no, por

lo que la existencia de fósiles aragoníticos preservados indicará que la calcita biosegregada no está diagenéticamente alterada (Brand, 1987). El análisis mineralógico debe ser completado con la observación al microscopio electrónico de barrido (SEM) de la microestructura de la concha y con el estudio de los valores isotópicos y elementales. Si los datos mineralógicos, microestructurales, isotópicos y de elementos traza indican que la diagénesis no ha afectado a las conchas analizadas, se podrá llevar a cabo la caracterización geoquímica de la especie estudiada y evaluar su utilidad como indicador paleoambiental. Otro de los criterios básicos que hay que tener en cuenta a la hora de establecer comparaciones y correlaciones entre los valores geoquímicos de los moluscos, es que dichos resultados hayan sido obtenidos analizando capas con la misma mineralogía y microestructura. En efecto, muchas de las diferencias que presentan los valores geoquímicos de los pelecípodos en la literatura, pueden ser debidas en gran parte a la heterogeneidad de la composición química dentro de la concha (Masuda e Hirano, 1980). Para evitar las distorsiones en los resultados que dicha heterogeneidad puede producir, es necesario que los análisis se efectúen en capas con la misma composición mineralógica y microestructural.

En este trabajo se determinan las relaciones isotópicas δ^{18} O y δ^{13} C y las concentraciones de Na. Ba. B. Sr, Mn, Mg y Ca en el borde paleal de especímenes langhienses de Amussiopecten baranensis (Almera y Bofill) muestreados en dos sucesiones marinas someras del sector S.E. del Peneds. El borde paleal de la especie estudiada está constituido esencialmente por una capa calcítica foliada externa, presentando una capa calcítica foliada interna mucho menor (Fig. 1), por lo que los valores analíticos obtenidos pueden ser considerados representativos de los de la capa calcítica foliada externa, a la que nos referiremos en adelante. Se discute la existencia o no de diagénesis en los ejemplares analizados y se comparan los valores obtenidos con los de especies de pectínidos actuales y miocenos publicados por diversos autores (Segar et al., 1971; Milliman, 1974; Morrison y Brand, 1986; y otros). Se analiza el fraccionamiento isotópico y la discriminación biológica de elementos traza que presenta A. baranensis y la posible utilización de esta especie en estudios paleoambientales y de estratigrafía isotópica.

2. MARCO GEOLÓGICO

La depresión del Vallés-Penedès, de dirección NE-SW, se sitúa sobre el borde occidental de la Cuenca Norbaleárica-Provenzal. Limitada por las cordilleras Prelitoral y Litoral, se extiende desde el río Tordera (Girona) hasta las inmediaciones de El Vendrell (Tarragona) donde el horst de Tarragona-Gaià la separa de la semifosa de Reus-Valls. El sector en el que se han muestreado los ejemplares de A. baranensis se comportó durante el Mioceno como una cuenca restringida y estrecha en la que las influencias del antepaís eran grandes

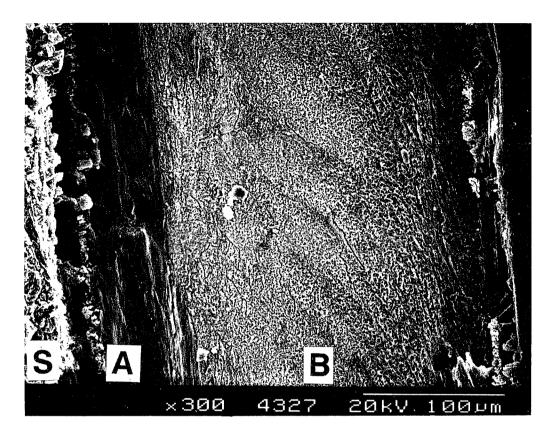


Fig. 1.-Sección radial próxima al borde paleal de A. baranensis. A) Capa calcítica foliada interna. B) Capa calcítica foliada externa. S) sedimento. Nótese que B es 4,5 veces más gruesa que A.

Fig. 1.-Radial section close to the paleal area of A. baranensis. A) Inner calcitic foliated layer. B) Outer calcitic foliated layer. S) Sediment. Note that B is 4.5 times thicker than A.

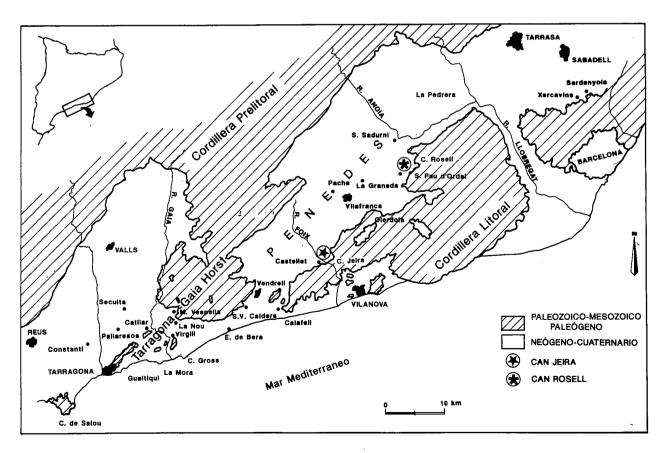


Fig. 2.-Mapa de situación de las sucesiones Langhienses de Can Rosell y Can Jeira.

Fig. 2.-Location chart of the Can Rosell and Can Jeira sections (Langhian).

y en la que se depositaron sedimentos marinos someros.

Los ejemplares de A. baranensis se han muestreado en los diversos niveles de las series de Can Rosell y Can Jeira. Estas series, de edad langhiense (biozona N8 de Blow), corresponden a sedimentos marinos y están situadas en el sector S.E. del Penedès (Fig. 2).

La sucesión de Can Rosell se localiza junto a la antigua cantera del mismo nombre, en las inmediaciones del km 3 de la carretera comarcal C-243 de Sant Sadurní d'Anoia a la nacional 340 (Coordenadas UTM: 400.850; 4583.750). Esta sucesión se engloba dentro del "Complejo Marino y de Transición" de Agustí et al. (1985), también denominado "Unidad marina" (Agustí et al., 1990). La sucesión estratigráfica general ha sido dada por diversos autores (Permanyer y Esteban, 1973; Magne, 1978). La sección estudiada corresponde a la Zona de Praeorbulina glomerosa (N8 de Blow) y está constituida por un nivel inferior de 18 m de limos y arcillas limosas de color gris con intercalaciones de arenas al que se superpone un nivel de arenas y limos amarillentos de unos 4 m de potencia.

La sucesión de Can Jeira está situada junto al río Foix, entre las localidades de Las Masucas y Castellet (Coordenadas UTM: 385.500; 4571.500). Esta sucesión corresponde a la "Facies calcaria de Castellet" definida por Permanyer (1990). Es de edad Langhiense y también corresponde a la Zona N8 de Blow. La sucesión está formada por 17 metros de limos y arcillas de color gris beige con intercalaciones de limos arenosos más compactos. La parte superior es más homogénea y está formada por 8 metros de arenas limosas amarillentas y compactas.

3.- METODOLOGÍA.

Se analizan unos 60 fragmentos de la capa calcítica foliada externa seleccionados en el borde paleal de Amussiopecten baranensis (Almera y Bofill). Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos por otros autores (Keith y Weber, 1964; Keith et al., 1964; Keith y Parker, 1965; Segar et al., 1971; Milliman, 1974; Morrison y Brand, 1986; Krantz et al., 1987; Woo et al., 1989) al analizar la concha total de pectínidos actuales y fósiles, así como con los datos obtenidos por Masuda e Hirano (1980) en las capas calcíticas foliadas externa e interna de ejemplares actuales de Pecten maximus y Mizuhopecten yessoensis del Mar del Japón.

La microestructura de A. baranensis se analizó en un microscopio electrónico de barrido Hitachi del Servicio de Microscopía de la Universidad de Barcelona.

Las relaciones isotópicas δ^{18} O y δ^{13} C, referidas al estándar PDB, de la capa foliada calcítica externa de *A. baranensis* se determinaron en un espectrómetro de masas con triple colector VG SIRA 10 del departamento de Química Analítica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Barcelona. Los fragmentos analizados, con un peso aproximado de 20 mg, fueron sometidos a un ataque con H₂O₂ al 20% hasta el cese de la reacción para eliminar la materia orgánica. Posterior-

mente fueron lavados con agua destilada en una cubeta de ultrasonidos para remover las partículas adheridas. Las muestras, una vez secas, fueron procesadas según el método de McCrea (1950). La precisión analítica del estándar interno carbonatado durante el período de medición fue de $\pm 0.01\%$ para el carbono y de $\pm 0.05\%$ para el oxígeno. Los valores analíticos se muestran en la Tabla 1.

Las concentraciones de elementos traza se determinaron en un espectrómetro de I.C.P. Jobin Ybon 38 (Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Barcelona). El peso de los fragmentos analizados osciló entre 20 y 60 mg. En cada muestra se han analizado dos o tres fragmentos para calibrar la bondad del análisis, eliminándose los valores discrepantes y empleándose el valor medio de los diferentes análisis. Los elementos determinados fueron: Ca, Sr, Mg, Mn, Ba y B. El equipo empleado tiene una red holográfica de 3600 líneas con una resolución de 0,1 A y unos límites de detección menores de 1 ppb para el Ba, Mn, Mg, y Sr, y menores de 6 ppb para el Ca y el B. La concentración de Na se determinó en una dilución de ácido nítrico y lantano con un espectrómetro de Absorción Atómica Philips PV9200X del Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Barcelona. Los fragmentos analizados, tanto por ICP como por AA, se sometieron a un baño en H₂O₂ al 20% durante al menos 24 horas, posteriormente se lavaron con agua destilada, se sumergieron durante 15 segundos en un baño de ultrasonidos con NO3H al 5%, y de nuevo se lavaron con agua ultradestilada y desionizada Milli-Q. La digestión se realizó con NO3H ultrapuro y redestilado en botes de plástico que habían sido previamente chequeados con respecto a los elementos a analizar. La bondad de las medidas se controló por medio de patrones, obteniéndose errores inferiores a 0,5% para el Ca, 2,3% para el Na, 3,5% para el Sr, 1,0% para el B, 4,5% para el Mn, 2,6% para el Ba y 1,2% para el Mg. Las relaciones atómicas medias en cada nivel se expresan en la Tabla 2.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis diagenético

Como ya se ha indicado, la premisa básica para evaluar la señal paleoambiental registrada en las relaciones isotópicas y en las concentraciones de elementos traza de un caparazón carbonatado es que las conchas analizadas no hayan sido afectadas por la diagénesis.

Las conchas de A. baranensis observadas al SEM muestran una microestructura compleja formada por capas calcíticas foliadas y otras prismáticas aragoníticas, sin evidencias de transformación diagenética (Fig. 3). La presencia de aragonito se ha corroborado por medio de tinciones con solución de Feigl. Los análisis geoquímicos se han realizado sobre fragmentos del borde paleal constituido esencialmente por la capa foliada externa, formada por calcita baja en magnesio.

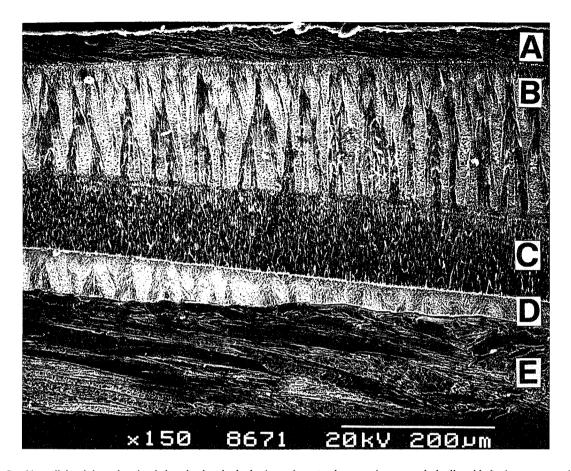


Fig. 3.-Sección radial próxima al umbo de la valva izquierda de Amussiopecten baranensis mostrando la diversidad microestructural y mineralógica de la concha. A) capa calcítica foliada externa, B) capa prismática aragonítica, C) capa calcítica prismática fibroso-acicular, D) capa aragonítica lamelar cruzada, E) capa foliada interna calcítica. Muestra CR-7 (Can Rosell).

Fig. 3.-Radial section close to the umbo area in left valve of Amussiopecten baranensis showing the microstructure and mineralogical composition of layers. A) Outer calcitic foliated layer, B) aragonitic prismatic layer, C) acicular-fibrous prismatic calcitic layer, D) aragonitic crossed-lamellar layer, E) Inner calcitic foliated layer. Sample CR-7 (Can Rosell). Mineralogy of B and D identified by Feigl's solution staining.

| | $\delta^{18}O$ | $\delta^{13}C$ | | $\delta^{18}O$ | $\delta^{13}C$ |
|------|----------------|----------------|------|----------------|----------------|
| CJ28 | -1,39 | 1,30 | CR57 | -1,29 | 1,70 |
| CJ26 | -0,84 | 1,92 | CR55 | -0,95 | 1,38 |
| CJ24 | -0,72 | 2,02 | CR53 | -1,40 | 1,61 |
| CJ22 | -1,23 | 1,46 | CR50 | -1,10 | 1,53 |
| CJ21 | -0,77 | 1,57 | CR46 | -1,38 | 1,26 |
| CJ19 | -1,14 | 1,15 | CR44 | -1.71 | 1.31 |
| CJ18 | -0,98 | 1,19 | CR31 | -1.42 | 1.44 |
| CJ15 | -0,64 | 1,61 | CR27 | -1,26 | 1,21 |
| CJ13 | -0,66 | 1,74 | CR23 | -1,20 | 1,60 |
| CJ11 | -1,27 | 1,96 | CR17 | -1,44 | 1,43 |
| CJ09 | -0,82 | 1,69 | CR12 | -1,52 | 1,32 |
| CJ05 | -0,33 | 1,82 | CR07 | -1,28 | 1,42 |
| CJ03 | -0,33 | 1,82 | CR02 | -2,44 | 1,33 |
| CJ01 | -0,98 | 1,91 | | | |

Tabla 1.- Relaciones isotópicas de oxígeno y carbono (PDB) en Amussiopecten baranensis de Can Rosell (CR) y Can Jeira (CJ).
 Table 1.- Isotopic composition of A. baranensis CR: samples from

Can Rosell. CJ: Samples from Can Jeira

Los valores isotópicos y de elementos traza se han elaborado según el método de Brand y Veizer (1980, 1981) y Brand (1987). Este método permite detectar las posibles transformaciones diagenéticas que no conlle-

ven cambios cristalinos, tal y como ha sido puesto de manifiesto por Rangland et al. (1979). La representación de los valores obtenidos (Fig. 4) muestra que los ejemplares analizados están diagenéticamente inalterados. En la figura 4, se observa que los ejemplares de A. baranensis quedan representados dentro del campo de dispersión del conjunto de los pectínidos sugiriendo su buena preservación. La relación atómica Sr/Ca frente a la concentración de Mn en A. baranensis está ligeramente desplazada hacia valores algo menores de Sr/Ca que los de la calcita precipitada en equilibrio con el agua marina (Lowenstam, 1961; Milliman, 1974; Bathurst, 1975). Este desplazamiento, que es debido a que la relación Sr/Ca también registra la influencia de la salinidad (Brand y Morrison, 1987), se puede también observar en diversos pectínidos actuales.

Existen otras relaciones elementales que pueden ser indicadoras del grado de alteración diagenética de los carbonatos (Brand y Veizer, 1980). Así, la relación atómica Sr/Na generalmente se incrementa en especímenes progresivamente alterados (Brand, 1987). Las relaciones Sr/Na de A. baranensis son próximas a 0,10 indicando una buena preservación.

| | Na/Ca | Mg/Ca | Sr/Ca | Ba/Ca | Mn/Ca | B/Ca |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CR57 | 0.010326 | 0.004696 | 0.001140 | 0.000038 | 0.000035 | 0.000096 |
| CR55 | 0.011199 | 0.004730 | 0.001199 | 0.000041 | 0.000064 | 0.000087 |
| CR53 | 0.009860 | 0.005123 | 0.001130 | 0.000044 | 0.000054 | 0.000093 |
| CR50 | 0.011869 | 0.004759 | 0.001153 | 0.000041 | 0.000097 | 0.000128 |
| CR46 | 0.010711 | 0.004858 | 0.001141 | 0,000043 | 0.000388 | 0.000107 |
| CR27 | 0.012178 | 0.005255 | 0.001167 | 0.000052 | 0.000385 | 0.000118 |
| CR23 | 0.011630 | 0.005023 | 0.001275 | 0.000056 | 0.000665 | 0.000103 |
| CR17 | 0.011382 | 0.005021 | 0.001138 | 0.000067 | 0.000346 | 0.000106 |
| CR12 | 0.010799 | 0.005818 | 0.001195 | 0.000065 | 0.000373 | 0.000092 |
| CR07 | 0.011749 | 0.005458 | 0.001197 | 0.000067 | 0.000242 | 0.000113 |
| CR02 | 0.012160 | 0.006602 | 0.001155 | 0.000055 | 0.000367 | 0.000111 |
| | | | | | | |
| CJ28 | 0.013205 | 0.004146 | 0.001301 | 0.000008 | 0.000020 | 0.000112 |
| CJ26 | 0.011184 | 0.003356 | 0.001376 | 0.000007 | 0.000007 | 0.000086 |
| CJ24 | 0.011248 | 0.003730 | 0.001243 | 0.000005 | 0.000017 | 0.000112 |
| CJ22 | 0.011650 | 0.003432 | 0.001248 | 0.000005 | 0.000015 | 0.000104 |
| CJ21 | 0.013101 | 0.002810 | 0.001171 | 0.000004 | 0.000023 | 0.000128 |
| CJ19 | 0.011274 | 0.004111 | 0.001240 | 0.000006 | 0.000027 | 0.000105 |
| CJ18 | 0.012039 | 0.003363 | 0.001266 | 0.000006 | 0.000279 | 0.000128 |
| CJ15 | 0.011975 | 0.004164 | 0.001208 | 0.000009 | 0.000070 | 0.000126 |
| CJ13 | 0.013892 | 0.002978 | 0.001305 | 0.000005 | 0.000077 | 0.000142 |
| CJ11 | 0.012567 | 0,003010 | 0.001254 | 0.000004 | 0.000095 | 0.000086 |
| CJ09 | 0.010355 | 0.003362 | 0.001170 | 0,000005 | 0.000099 | 0.000090 |
| CJ05 | 0.010039 | 0.003272 | 0.001184 | 0.000004 | 0.000030 | 0.000084 |
| CJ03 | 0.011099 | 0.002930 | 0.001209 | 0.000005 | 0.000046 | 0.000093 |
| CJ01 | 0.010985 | 0.003557 | 0.001217 | 0.000007 | 0.000167 | 0.000112 |
| - | | | | | | |

Tabla 2.- Valores medios de las relaciones atómicas elementales en A. baranensis de Can Rosell y Can Jeira.

Table 2.- Atomic element ratios in A. baranensis.

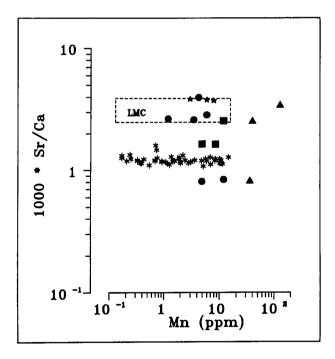


Fig. 4.-Representación de A. baranensis (asteriscos) y de pectínidos actuales en función de la relación atómica Sr/Ca y la concentración de Mn. Los valores de la calcita según Veizer (1983). El campo de equilibrio de la calcita a partir de Lowenstam, (1961); Milliman (1974) y Bathurst (1975). Valores de pectínidos según: Segar et al. (1971) cuadrados, Milliman (1974) estrellas, Masuda e Hirano (1980) círculos y Morrison y Brand (1986) triángulos.

Fig. 4.-Sr/Ca, Mn plots of A. baranensis and recent Pectinidae. Limestones values from Veizer (1983). LMC equilibrium field from Lowenstam (1961); Milliman (1974) and Bathurst (1975). Pectinidae from Segar et al. (1971) squares, Milliman (1974) stairs, Masuda and Hirano (1980) circles and Morrison and Brand (1986) triangles.

La existencia de aragonito, la buena preservación de la microestructura de la concha y los valores isotópicos y elementales, permiten concluir que los ejemplares de A. baranensis empleados en este trabajo están diagenéticamente inalterados y que son aptos para ser aplicados a la interpretación paleoambiental.

4.2. La señal isotópica

La mayoría de moluscos sintetizan sus conchas en equilibrio isotópico con el agua del medio en el que viven (Epstein et al., 1953; Anderson y Arthur, 1983). La composición isotópica de la concha depende básicamente de dos factores, el contenido en δ^{18} O del agua y la temperatura a la que se realiza la precipitación del carbonato. Este último factor es una consecuencia de la termodependencia del fraccionamiento isotópico entre el agua y el carbonato. Así, las temperaturas isotópicas calculadas a partir de la relación δ^{18} O de muchas de las especies de moluscos recientes reflejan el rango de fluctuación térmica ambiental (Epstein y Lowenstam, 1953; Dodd, 1964; Keith et al., 1964; Jones et al., 1983; Barrera et al., 1991; y otros).

La comparación de la señal isotópica de A. baranensis (Tabla 1) con la de los moluscos en general y de especies de pectínidos en particular, permite calibrar su significado paleoambiental. En primer lugar, se observa que los valores δ^{18} O y δ^{13} C de A. baranensis coinciden con los propuestos por Milliman (1974) para el conjunto de moluscos y foraminíferos (Fig. 5). Así mismo, los rangos de variación de δ¹⁸O y δ¹³C se engloban dentro de los rangos generales de los moluscos miocenos propuestos por Brand y Morrison (1987). Como A. baranensis es una especie fósil sin representantes actuales, en la figura 6 se han representado sus valores isotópicos con los de la calcita inorgánica precipitada en equilibrio isotópico con el agua marina (Morrison y Brand, 1986) y con los de especímenes fósiles miocenos como Chlamys (Lyropecten) madisonius y Pecten sp. (Keith y Weber, 1964), así como de Patinopecten (Woo et al., 1989). También se representan los valores isotópicos de especímenes actuales de Aequipecten gibbus (Keith y Weber, 1964), de Lectopecten latiauratus (Keith et al., 1964), de Aequipecten y Pecten sp. (Keith y Parker, 1965) y de Placopecten magallanicus (Krantz et al., 1987). En esta figura se observa, en primer lugar que las relaciones δ^{18} O y δ^{13} C de A. baranensis concuerdan con las de la calcita inorgánica precipitada en equilibrio isotópico con el agua marina. En segundo lugar, se deduce que el rango de variabilidad isotópica de los pectínicos es bajo y que A. baranensis es una especie que sintetiza la calcita de sus conchas en equilibrio isotópico con el agua del medio. Recientemente Barrera et al. (1991) también han determinado que Adamussium colbecki sintetiza su concha en equilibrio isotópico con el agua marina.

La comprobación de que *A. baranensis* sintetiza la concha en equilibrio isotópico tiene importancia para su aplicación a estudios paleoambientales y de estrati-

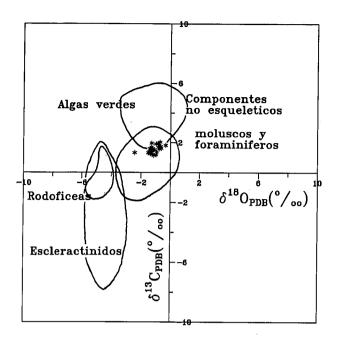


Fig. 5.-Representación de las relaciones δ^{18} O y δ^{13} C de los ejemplares de *A. baranensis* del Penedès en el gráfico general de Milliman (1974).

Fig. 5.- δ ¹⁸O and δ ¹³C plot of *A. baranensis* in the global representation of Milliman (1974).

grafía isotópica. Esta especie es abundante en muchas series margosas marinas miocenas permitiendo un muestreo detallado en las mismas, por otra parte su tamaño permite disponer de una muestra más abundante y en la que fácilmente se pueden eliminar los restos de sedimento y pátinas que distorsionan la señal geoquímica, obviando alguno de los problemas que el empleo de foraminíferos comporta.

Una vez establecido que la señal isotópica de A. baranensis es similar a las de los pectínidos actuales y que refleja el equilibrio isotópico con el agua marina, se ha utilizado esta señal para analizar paleoclimáticamente las series estudiadas en la zona del Penedès. Dado que la composición isotópica del agua superficial de los océanos miocenos ha sido recientemente investigada (Savin $et\ al.$, 1985) y que el valor de la relación δ^{18} O de las conchas carbonáticas en ausencia de diagénesis permanece constante en el tiempo, se han calculado las temperaturas isotópicas a partir de la relación δ^{18} O de A. baranensis. La ecuación utilizada ha sido la de Craig (1965):

$$T=16,9-4,2(\delta^{18}O-\delta^{18}O_w)+0,13(\delta^{18}O-\delta^{18}O_w)^2$$
.

A partir de las gráficas latitudinales calculadas por Savin *et al.* (1985) para la biozona N8, se ha tomado el valor $\delta^{18}O_w = -0.7$. La temperatura isotópica media resultante es de 18,5°C, y el rango de variación oscila entre 24,6°C (Muestra CR2) y 15,3°C (Muestra CJ3).

En la actualidad se conoce que durante el invierno los bivalvos que viven en las plataformas continentales reducen considerablemente su ritmo de crecimiento, siendo en los meses cálidos cuando se produce básicamente la síntesis del carbonato que forma su concha (Jones, 1980). Este hecho implica que las temperaturas isotópicas calculadas serán representativas de la temperatura media del agua del mar durante el período de crecimiento de las conchas, esto es durante los meses más cálidos del año. El rango de temperaturas que se han obtenido en las muestras estudiadas se enmarca en la zona de las temperaturas más elevadas propuestas por Brand y Morrison (1987) para el conjunto de pectínidos miocenos. Estas temperaturas elevadas concuerdan con el hecho de que la zona N8 es el período más cálido del Mioceno (Barron y Keller, 1982; Keller y Barron, 1983).

4.3. Elementos traza

Al comparar los valores elementales de la capa calcítica foliada externa de A. baranensis con los valores

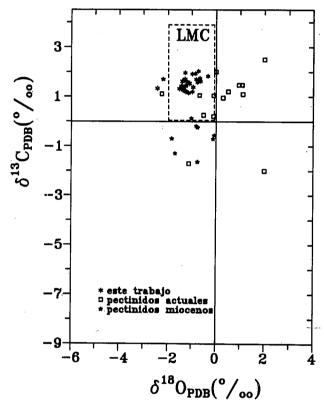


Fig. 6.-Representación de las relaciones isotópicas de los ejemplares de A. baranensis analizados en este trabajo. Ejemplares miocenos: Chlamys (Lyropecten) madisonius y Pecten sp. (Keith y Weber, 1964) y Patinopecten (Woo et al., 1989). Ejemplares actuales: Aequipecten gibbus (Keith y Weber, 1964), Lectopecten latiauratus (Keith et al., 1964), Aequipecten y Pecten sp. (Keith y Parker, 1965) y Placopecten magallanicus (Krantz et al., 1987). El rectángulo señala el campo de estabilidad del CaCO3 precipitado en equilibrio isotópico con el agua del mar (Morrison y Brand, 1986).

Fig. 6. δ¹⁸O and δ¹³C plot of miocene A. baranensis (This work), Chlamys (Lyropecten) madisonius and Pecten sp. (Keith and Weber, 1964), and Patinopecten (Woo et al., 1989), recent Aequipecten gibbus (Keith and Weber, 1964), Lectopecten latiauratus (Keith et al., 1964), Aequipecten and Pecten sp. (Keith and Parker, 1965), and Placopecten magallànicus (Krantz et al., 1987). LMC denote the stability field of calcite in equilibrium with sea-water (Morrison and Brand, 1986).

| ľ | 10 ⁻² | Mg/Ca 10 ⁻³ | Sr/Ca 10 ³ | Ba/Ca 10 ⁻⁵ | Mn/Ca 10 ⁻⁴ | B/Ca 10 ⁻⁴ |
|------------------------------|------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| A. baranensis | 1,1 | 4,3 | 1,2 | 2,9 | 1,7 | 1,0 |
| Segar <u>et al.</u> , (1971) | 1,4 | 3,4 | 0,3 | | 1,8 | |
| Milliman, (1974) | | 1,0 | 1,6 | 5,9 | 14,0 | 2,8 |
| Morrison y Brand, (1986) | | 0,6 | 2,5 | | 1,4 | |
| Masuda e Hirano, (1980) | 1,3 | 3,3 | 0,9 | 0,4 | 0,1 | 2,2 |

Tabla 3.- Relaciones atómicas medias en A. baranensis del Penedès y en pectínidos actuales según datos de Segar et al., (1971), Milliman (1974), Masuda e Hirano (1980) y Morrison y Brand (1986).

Table 3.- Average atomic ratios in A. baranensis (this work) and in recent pectinidae (Segar et al., 1971; Milliman, 1974; Masuda & Hirano, 1980), and Morrison & Brand, 1986).

| | D(Na) 10⁴ | D(Mg) 10 ⁻³ | D(Sr) 10 ⁻¹ | D(Ba) | D(Mn) | D(B) 10 ⁻² |
|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|--------------------------|
| Calcita inorgánica | 0,2 | 95,0 | 1,3 | 0,0 | 6,0 | |
| Segar et al., (1971) | 3,1 | 0,6 | 0,4 | | 0,5 | |
| Milliman, (1974) | | 1,9 | 1,8 | 41,9 | 4,0 | 7,1 |
| Morrison y Brand, (1986) | | 1,2 | 3,0 | | 403,0 | |
| Masuda e Hirano, (1980) | 2,8 | 0,6 | 1,0 | 2,8 | 57,0 | 5,6 |
| A. baranensis | 2,4 | 0,9 | 1,4 | 20,3 | 491,0 | 2,6 |

Tabla 4.- Coeficientes de difusión en A. baranensis, en pectínidos actuales y en la calcita precipitada inorgánicamente en el agua de mar con las concentraciones de Veizer (1983).

Table 4.- Diffussion coefficient in A. baranensis, recent pectinidae, and inorganic LMC. Sea-water composition according to Veizer (1983).

medios elementales de otros pectínidos actuales estudiados por otros autores (Segar et al., 1971; Milliman, 1974; Masuda e Hirano, 1980; Morrison y Brand, 1986), se observa que las relaciones atómicas elementales Na/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca, Mn/Ca y B/Ca en A. baranensis tienen órdenes de magnitud semejantes a las de los pectínidos actuales (Tabla 3). En detalle, los valores medios de Na y B en A. baranensis son algo menores que los de los pectínidos actuales, mientras que la concentración de Mg es ligeramente superior. El Sr, Ba y Mn presentan valores variables, inclusive entre las especies de pectínidos actuales.

Las concentraciones de los elementos analizados parecen indicar que los pectínidos miocenos al igual que los actuales ejercen, durante la segregación del carbonato un fuerte fraccionamiento biógeno respecto a las concentraciones de dichos elementos en el agua del mar. El fraccionamiento vital se debe a que los pelecípodos segregan la concha carbonatada por precipitación directa desde el fluido extrapaleal (de Waele, 1930). Este fluido presenta una diferencia en la concentración de iones con respecto al agua ambiental, debido a la bioquímica del manto, que queda reflejada en las concentraciones iónicas del carbonato sintetizado en la concha (Wilbur y Saleuddin, 1983). Al comentar el fraccionamiento vital de los pelecípodos, Masuda e Hirano (1980) asumen tres fraccionamiento vitales durante el intercambio de elementos entre el agua y el carbonato de la concha. El primero es un fraccionamiento líquido-líquido entre el agua ambiental y la sangre del

organismo. El segundo fraccionamiento también es de tipo líquido-líquido entre la sangre y el fluido extrapaleal. El tercero es un fraccionamiento líquido-sólido entre el fluido extrapaleal y el carbonato que se está biosintetizando. Los primeros dos fraccionamientos están regulados por fenómenos biológicos poco conocidos relacionados con las concentraciones del medio y con el metabolismo del organismo. El tercer tipo de fraccionamiento está regulado básicamente por los procesos fisico-químicos que determinan la estructura cristalina de la calcita (Onuma et al., 1979).

La evidente imposibilidad de obtener datos sobre las concentraciones elementales de los fluidos extrapaleales de A. baranensis, obliga a trabajar con un fraccionamiento global que sería el resultado de la suma de los efectos de los diversos fraccionamientos. Así, para comparar el fraccionamiento vital de los pectínidos en general y de A. baranensis en particular, se discuten los coeficientes de difusión "D" (Tabla 4), siendo D= (Me/Ca)_p/(Me/Ca)_w, donde Me/Ca es la relación atómica de un elemento frente al Ca, p denota la relación en la calcita del organismo y w en el agua marina. La composición del agua del mar es la empleada por Veizer (1983). Los coeficientes de difusión obtenidos indican: 1) Las especies de pectínidos ejercen un control biológico similar sobre la incorporación de Na, Mg, Sr y B en la calcita de sus conchas; 2) el Ba y el Mn presentan diferencias acusadas en los coeficientes de difusión calculados a partir de los datos de diversos autores. En efecto, A. baranensis tiene valores D_{Mn} similares a los de Morrison y Brand (1986), pero diferentes de los de Segar et al. (1971), Milliman (1974) y Masuda e Hirano (1980). 3) Los pectínidos fósiles y actuales incorporan cantidades superiores de Na, Mn y Ba, menores de Mg y aproximadamente igual de Sr que la calcita precipitada inorgánicamente en agua marina. Es decir, los pectínidos ejercen un fraccionamiento vital positivo sobre el Na, Mn y Ba y negativo sobre el Mg.

Discriminaciones biógenas similares a las observadas en los pectínidos han sido citadas en foraminíferos planctónicos por Bender et al. (1975), por lo que quizás existan mecanismos bioquímicos entre los diferentes organismos inherentes al proceso de biosegregación de la calcita. Un claro ejemplo es la discriminación del Mg que ejercen los pectínidos y otros muchos organismos y que tiene como consecuencia que las conchas biosegregadas puedan ser de calcita baja en magnesio y no de calcita alta en magnesio, que sería la fase mineral en equilibrio con el agua marina. La variabilidad de los coeficientes de difusión del Mn puede ser consecuencia de la relación de este elemento con el nivel de oxigenación del agua (Rhoads y Morse, 1971; Presley et al., 1972; Brand, 1987). Masuda e Hirano (1980) asignan al Mn un carácter de "bioelemento" por el que su concentración estaría regulada por la fisiología del organismo y su relación con el medio.

Hasta ahora, debido a la escasez de datos más concretos en la literatura, se han comparado los valores de la capa foliada externa muestreada en el borde paleal de A. baranensis con los valores obtenidos por otros

autores al analizar la totalidad de la concha de diferentes especies de pectínidos. Sin embargo, como la microestructura de las calcitas biógenas es un factor de control de la concentración elemental, se han comparado los valores de la capa foliada externa de A. baranensis con los valores de las capas foliadas externa e interna de ejemplares actuales de Pecten maximus y de Mizuhopecten yessoensis del mar del Japón (Masuda e Hirano, 1980).

Las concentraciones medias de Na, Mg, Sr, Mn y B de la calcita de la capa foliada externa de A. baranensis son similares a las obtenidas por Masuda e Hirano (1980) en las capas foliadas calcíticas externa e interna (Tabla 5). Solamente los contenidos en Ba de A. baranensis son ligeramente superiores a los de M. yessoensis, mientras que los de Sr son menores que los de P. maximus. En general, las concentraciones elementales de A. baranensis son intermedias entre las de las capas externa e interna de las especies actuales. Dado que la posible contribución de la capa foliada interna es pequeña, debido al poco espesor que esta capa presenta en la zona del borde paleal (Fig. 1), y no explicaría por si sola el que las concentraciones en A. baranensis sean intermedias, se puede interpretar este hecho de diversas maneras: A) Puede existir una ligera desviación en el comportamiento específico que daría lugar a que capas semejantes tuvieran un ligero desfase en las concentraciones, o B) ser debido a pequeñas variaciones en los hábitats en los que se desarrollan los ejemplares analizados. Sin embargo, este pequeño desfase no es un obstáculo para comentar que de la similitud de los datos analíticos de las tres formas de pectínidos se desprende que, a grandes rasgos, los mecanismos de incorporación de elementos en las conchas de los pectínidos pueden haberse mantenido desde el Mioceno a la actualidad.

En la Tabla 6, en la que se muestran los coeficientes de difusión de la LMC inorgánica y de las capas foliadas externa e interna de P. maximus y M. yessoensis, destaca el hecho de que en general los coeficientes de difusión son mayores en la capa externa que en la interna. En el caso del Ba la capa interna tiene $D_{Ba} = 3,0$ mientras que la capa externa posee un $D_{Ba} = 2,6$. En esta misma tabla se observa que la capa externa de A. baranensis tiene D_{Na} y D_{B} menores que los de las especies actuales del Japón. El D_{Sr} de A. baranensis es mayor que el de P. maximus y menor que el de P. yessoensis. Finalmente, los valores D_{Ba} , D_{Mg} y sobre todo D_{Mn} son mayores en la especie miocena del Penedès.

En la Tabla 7 se comparan las diferencias entre los coeficientes de difusión de la calcita inorgánica precipitada en equilibrio con el agua del mar y los de las capas foliadas externa e interna de *P. maximus* y de *M. yessoensis* del mar del Japón (Masuda e Hirano, 1980) y la foliada externa de *A. baranensis* del Penedès. Los valores positivos de D(LMC_w)-D(Me) denotan una incorporación preferente del elemento en la calcita biógena frente a la inorgánica. Los valores negativos indicaran que el organismo ejerce un fraccionamiento vi-

| | | Na/Ca 10 ⁻² | Mg/Ca 10 ⁻³ | Sr/Ca 10 ⁻³ | Ba/Ca 10 ⁻³ | Mn/Ca 10-4 | B/Ca 10-4 |
|---------------|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|--------------|
| A. baranensis | 0 | 1,1 | 4,3 | 1,2 | 2,9 | 1,7 | 1,0 |
| P. maximus | O I | 1,5 1,3 | 3,9 2,9 | 0,3 0,3 | | 2,7 1,0 | |
| M. yessoensis | O | 1,8 0,6 | 3,2 2,3 | 1,5 1,4 | 0,3 0,4 | 1,9 1,1 | 2,9 1,6 |

Table 5.- Relaciones atómicas de la capa calcítica foliada externa de A. baranensis y de las capas calcíticas foliadas externa (O) e interna (I) de ejemplares actuales de Pecten maximus y de Mizuhopecten yessoensis analizados por Masuda & Hirano, (1980).

Table 5.- Atomic ratios in the outer foliated calcitic layer of A. baranensis, and the foliated calcite from the outer (O) and inner (I) layer of Pecten maximus and Mizuhopecten yessoensis, analyzed by Masuda e Hirano, (1980).

| | | D(Na) 10 ⁻⁴ | D(Mg) 10 ⁻³ | D(Sr) 10 ⁻¹ | D(Ba) | D(Mn) | D(B) 10 ⁻² |
|--------------------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|--------------------------|
| LMC _w | | 0,2 | 95,0 | 1,3 | 0.02 | 6,0 | |
| P. maximus | 0 | 3,3 | 0,7 | 0,4 | -, | 91,0 | |
| P. maximus | I | 2,8 | 0,5 | 0,4 | | 35,0 | |
| M. yessoensis | 0 | 3,9 | 0,6 | 1,8 | 2,6 | 65,0 | 7,2 |
| M. yessoensis | I | 1,3 | 0,4 | 1,7 | 3,0 | 39,0 | 4,0 |
| media capa externa | | 3,6 | 0,6 | 1,1 | 2,6 | 78,0 | 7,2 |
| media capa interna | | 2,0 | 0,4 | 1,1 | 3,0 | 37,0 | 4,0 |
| A. baranensis | | 2,4 | 0,9 | 1,4 | 20,3 | 491,0 | 2,6 |

Tabla 6.- Coeficientes de difusión de la calcita (LMCw) precipitada inorgánicamente en agua de mar según los valores de de Veizer (1983), de las capas calcíticas foliadas externa (O) e interna (I) de *P. maximus y M. yessoensis* (Masuda e Hirano, 1980) y *A. baranensis* (este trabajo).

Table 6.- Diffusion coefficient in the inorganic LMC, in the outer (O) and inner (I) foliated calcitic layers of P. maximus and M. yessoensis (Masuda & Hirano, 1980), and in A. baranensis. Sea-water composition used in the calculation of LMC-diffusion coefficient from Veizer (1983).

| | D(Na) 10 ⁻⁴ | D(Mg) 10 ⁻³ | D(Sr) 10 ⁻¹ | D(Ba) | D(Mn) |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|
| LMC _w -Capa externa | 3,4 | -94,35 | -0,2 | 2,5 | 72 |
| LMC _w -Capa interna | 1,8 | -94,55 | -0,2 | 2,9 | 31 |
| LMC _w - <u>A.</u> <u>Baranensis</u> | 2,2 | -94,10 | 1,0 | 20,2 | 485 |

Tabla 7.- D(LMCw)-D(Me) en la capas calcíticas foliada externa e interna de pectínidos actuales, calculados a partir de los datos de Masuda & Hirano (1980) y en la capa calcítica foliada externa de A. baranensis. Los valores positivos indican una incorporación preferente en la calcita biosegregada por los pectínidos respecto a la calcita precipitada inorgánicamente en el agua marina. Los valores negativos señalan un fraccionamiento vital negativo respecto a los procesos de precipitación inorgánica.

Table 7.- D(LMCw)-D(Me) in the outer and inner foliated calcitic layers of *P. maximus* and *M. yessoensis* (Masuda & Hirano, 1980), and in the outer foliated LMC-layer of *A. baranensis*. Positive values denote vital enrichment in the Pectinidae-LMC comparing to inorganic-LMC. Negative values indicate negative discrimination in biogenic-LMC compared to inorganic-LMC.

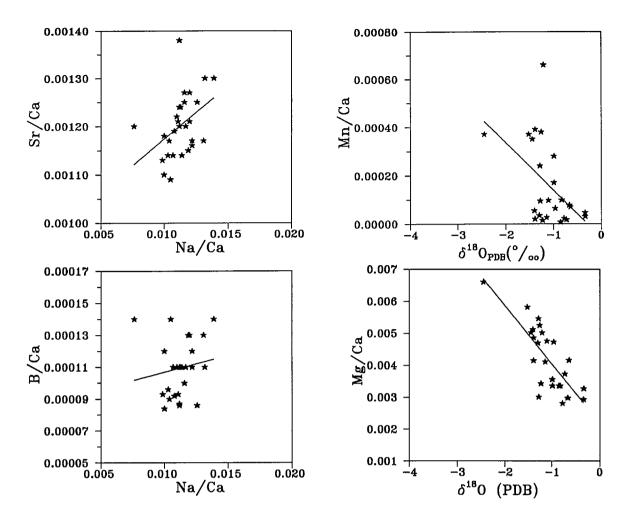


Fig. 7.-Comparación entre valores geoquímicos de A. baranensis. Ver texto para la discusión. Fig. 7.-Comparison between different geochemical data of A. baranensis. Sr, Na, and B are linked to salinity, whilst Mg is temperature related.

tal negativo respecto a la calcita inorgánica. Así pues, las capas externa (O) e interna (I) de los pectínidos actuales y la externa de A. baranensis incorporan más Na, Ba, y Mn, menos Mg y aproximadamente igual Sr que lo que les correspondería si el proceso de síntesis de la calcita fuera inorgánico.

Finalmente, se han analizado las relaciones existentes entre diversos parámetros geoquímicos analizados en A. baranensis, representándose en la figura 7 algunas de las relaciones más significativas. Por un lado, se puede observar que las concentraciones de Sr y B respecto al Na aumentan con el incremento de la concentración de Na. Una correlación de las relaciones atómicas de Na y Sr similar a la que se observa en A. baranensis, se ha descrito en los foraminíferos planctónicos por Bender et al. (1975). La relación Na/salinidad ha sido indicada por diversos autores (Harris y Pilkey, 1966; Land y Hoops, 1973; Brand, 1983, 1984). Sin embargo, en otros estudios se ha demostrado que la concentración de Na en los carbonatos es compleja (Veizer, 1977), sugiriéndose que parte del Na en la calcita inorgánica depende de la tasa de crecimiento cristalino (Busemberg y Plummer, 1985; Morse y Mackenzie, 1990). No obstante, Eisma et al. (1976) han encontrado en algunas especies de moluscos una correlación en-

tre las concentraciones en Na, Sr y B con la salinidad. mientras que en otras especies la correlación no es evidente. Masuda e Hirano, (1980) describen las relaciones entre los radios iónicos de diversos elementos con su concentración y localización en la calcita y el aragonito. Por su parte, Brand (1984) encuentra una covarianza regular entre el Sr y el Na en moluscos pertenecientes a ambientes con salinidades diferentes, corroborando lo citado anteriormente por Harris y Pilkey (1966). Brand (1984, 1987) indica que la química del Na en los moluscos está regulada en cierta medida por la química del agua marina. Este mismo autor señala que la relación Sr/Na es un indicador del agua ambiental, de tal forma que las conchas con Sr/Na menor que 0,90 indican agua marina normal, mientras que aquellas con valores Sr/Na mayor que 0,90 han sido generadas en ambientes salobres. En el caso de los bivalvos del Penedès los valores de Sr/Na son 0,10 y 0,11 en los ejemplares de Can Rosell y Can Jeira respectivamente, lo que concuerda con las características sedimentológicas y faunísticas. Así, a partir de los valores en isótopos de oxígeno y carbono se ha calculado el índice Z (Keith Weber, 1964). Este índice empírico, tal que $Z=2,048(\delta^{13}C+50)+0,498(\delta^{18}O+50)$, permite distinguir ambientes sedimentarios a partir de la señal isotópica de los bivalvos. Los valores de Z superiores a 120 indican un ambiente marino, los valores de Z menores de 120 señalan ambientes progresivamente menos marinos. El índice Z calculado a partir de la señal isotópica de A. baranensis tiene valores que oscilan entre 129 y 131, indicando un paleoambiente marino. Finalmente, el B es un elemento que puede sustituir tanto al C como al Ca en los carbonatos (Rosenberg, 1980) y parece estar relacionado con la salinidad (Furst et al., 1976).

Los resultados obtenidos en los pectínidos del Penedès indican una relación entre la concentración de Na y la de B (0,69) mientras que la correlación entre Na y Sr es únicamente de 0,43. Dado que el B está relacionado con la salinidad (Furst et al., 1976, Brand, 1987). la relación entre el Na y el B sugiere que en A. baranensis el Na estará ligado a la salinidad. Las concentraciones de Mg y Ba de A. baranensis están inversamente relacionadas con la composición isotópica δ^{18} O. El coeficiente de correlación r es -0,78 para la relación Mg/ δ^{18} O y -0.64 para la relación Ba/ δ^{18} O. Estas correlaciones pueden reflejar una termodependencia de los procesos de incorporación de los elementos en la calcita de las conchas. El alto valor de la correlación δ^{18} O/Mg y menor en el caso de δ^{18} O/Ba indican que la termodependencia será más acusada en el caso del Mg. El comportamiento similar de ambos elementos se refleja en el alto valor de correlación que presentan (0,90). La relación del magnesio con los diversos parámetros que regulan la segregación de las calcitas es un tema abierto en la actualidad, siendo los resultados de numerosos trabajos claramente contradictorios. No obstante la termodependencia de los procesos de incorporación del Mg ya había sido propuesta por diversos autores en muchas calcitas biógenas (Pilkey y Goodel, 1964; Dodd, 1965; Renard, 1985; Vázquez et al., 1991, v otros), en las calcitas inorgánicas (Burton v Walter, 1987; Mucci, 1987; Oomori et al., 1987), y en la calcita de M. yessoensis (Zolotarev, 1974). Una extensa discusión sobre la termodependencia del Mg en las conchas de los moluscos se encuentra en Rosenberg (1980). El Mn por su parte, presenta correlaciones con el Mg (0,60) y con el Ba(0,69), mientras que con los isótopos de oxígeno la correlación es mucho más débil (-0,49). Estos valores parecen sugerir que el Mn solo esta influido parcialmente por la temperatura. Diversos autores han sugerido que la incorporación de Mn puede estar regida de forma combinada por la temperatura y por el nivel de oxigenación del agua (Rhoads y Morse, 1971; Presley et al., 1972; Brand, 1987).

Aunque las concentraciones de elementos traza en los carbonatos biosegregados son consecuencia de fenómenos complejos de índole tanto fisicoquímica como metabólica que no están bien conocidos en la actualidad, las correlaciones observadas en este trabajo parecen indicar que el Na y el B se incorporan en la calcita de la concha de A. baranensis influidos principalmente por la salinidad del medio. Las concentraciones de Mg y Ba estarían influidas por la temperatura del agua, mientras que la incorporación de Mn es el resultado combinado de diversos factores.

5. CONCLUSIONES

Las relaciones δ^{18} O y δ^{13} C y las concentraciones de Na, Sr, Ba, B, Mg, Mn y Ca de ejemplares de A. baranensis de fácies marinas someras langhienses del sector SE del Penedès, concuerdan con los de especies de pectínidos actuales estudiados por otros autores. Los pectínidos sufren un fraccionamiento vital por el que incorporan en el carbonato de la concha más Na y Ba, menos Mg y aproximadamente igual Sr que las calcitas de precipitación inorgánica. Los análisis mineralógicos, microestructurales y geoquímicos indican que los ejemplares estudiados están bien preservados y no muestran señales de transformación diagenética. Así mismo, los valores δ^{18} O y δ^{13} C, y las relaciones Sr/Ca, Ba/Ca, Mn/Ca, Na/Ca y B/Ca indican la ausencia dediagénesis. La incorporación de Na y B en la capa foliada calcítica externa de las conchas de A. baranensis está influida en gran medida por la salinidad del medio, mientras que la concentración de Mg y en menor medida la del Ba son termodependientes. A partir de los valores isotópicos y elementales se ha calculado que los ejemplares analizados sintetizaron sus conchas en un habitat marino bentónico con unas temperaturas isotópicas que oscilaron entre 24,6°C y 15,3°C. El equilibrio isotópico de A. baranensis permite afirmar que en el estudio paleoambiental y de estratigrafía isotópica de sucesiones margosas marinas de edad miocena que presenten abundancia de pectínidos, puede ser más cómodo y preciso el empleo de estos pelecípodos que el de organismos multicamerales de menor tamaño como son los foraminíferos.

AGRADECIMIENTOS

Los comentarios efectuados por los revisores de la revista nos han sido muy útiles. Al doctor E. Hernández le agradecemos el asesoramiento matemático. Agradecemos al Servicio de Espectroscopía de la U. de Barcelona la ayuda durante la realización de los análisis elementales y a D. Joaquín Merin el manejo del espectrómetro de masas. Este trabajo se ha llevado a cabo dentro del Programa PB88-0050 de la CICYT.

BIBLIOGRAFÍA

Abell, P.I. y Williams, M.A.J. (1989): Oxygen and carbon iso-

tope ratios in gastropod shells as indicators of paleoenvironments in the Afar region of Ethiopia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 74: 265-278.

- Agustí, J., Cabrera, LL., Domenech, R., Martinell, J., Moyà-Solà, S., Orti, F. y Porta, J. de (1990): Neogene of the Penedès Area (Prelittoral Catalan Depression, NE Spain). *Paleontologia i Evolució*. Mem. Especial
- Agustí, J., Cabrera, L. y Moyà-Solà, S. (1985): Sinopsis estratigráfica del Neógeno de la fosa del Vallés-Penedès. Paleontologia i Evolució, 17: 57-81.
- Anadón, P. y Julià, R. (1990): Hydrochemistry from Sr and Mg contents of ostracodes in Pleistocene lacustrine deposits, Baza Basin (SE Spain). *Hydrobiology*, 197: 291-303.
- Anderson, T.F. y Arthur, M.A. (1983): Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. In: Stable isotopes in Sedimentary Geology, Soc. Econ. Paleont. Mineral. Short course. 10: 1.1-1.151.
- Barrera, E., Tevesz, M.J.J. y Carter, J.C. (1991): Variations in oxygen and carbon isotopic composition and microstructure of the shell of Adamussium colbecki (Bivalvia). Palaios, 5: 149-159.
- Barron, J.A. y Keller, G. (1982): Widespread Miocene deep-sea hiatuses: Coincidence with periods pof global cooling. *Geology*, 10: 577-581.
- Bathurst, R.G.C. (1975): Carbonate sediments and their diagenesis. Elsevier, Amsterdam, 620 p.
- Bender, M.L., Lorens, R.B. y Williams, M.A.J. (1975): Sodium, magnesium and strontium in the test of planktonic foraminifera. *Micropaleontology*, 21: 448-451.
- Brand,U. (1983): Mineralogy and chemistry of the lower Pennsylvanian Kendrick fauna, Eastern Kentucky, U.S.A. 3. Diagenetic and Paleoenvironmental analysis. *Chem. Geol.*, 40: 167-181.
- Brand,U. (1984): A salinity equation: chemical evaluation of molluscan aragonite. Soc. Econ. Paleont. Mineral., Annu. Midyear Mett. Bk. Abstr., 1: 16.
- Brand,U. (1987): Depositional analysis of the Breathitt formation's marine horizons, Kentucky, U.S.A.: trace elements and stable isotopes. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sec.), 65: 117-136.
- Brand, U. y Morrison, J.O (1987): Biochemistry of fossil marine invertebrates. *Geoscience Canada*, 14: 85-107.
- Brand, U., Morrison, J.O., Brand, N. y Brand, E. (1987): Isotopic variation in the shells of recent marine invertebrates from the Canadian Pacific Coast. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sec.), 65: 137-145.
- Brand, U. y Veizer, J (1980): Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system -1: Trace elements. *Jour. Sed. Petrol.*, 50: 1219-1236.
- Brand, U. y Veizer, J. (1981): Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system -2: Stable isotopes. *Jour. Sed. Petrol.*, 51: 987-997.
- Buchardt, B. (1977): Oxygen isotope ratios from shell material from the Danish Middle Paleocene (Selandian) deposits and their interpretation as paleotemperature indicators. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 22: 209-230.
- Burton, E.A. y Walter, L.M. (1987): Relative precipitations rates of aragonite and Mg-calcite from seawater: temperature or carbonate ion control?. *Geology*, 15: 111-114.
- Busemberg, E. y Plummer, L.N. (1985): Kinetics and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄ and Na in calcites and aragonites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 713-725.
- Craig, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: E. Tongiorgi (Editor), *Proc. Spoleto Conf. on Stable Isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures*, *Pisa*, 2: 9-130.
- Chave, K.E. (1954a): Aspects of the biogeochemistry of mag-

- nesium. 1. Calcareous marine organisms. *Jour. Geol.*, 62: 266-283.
- Chave, K.E. (1954b): Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous sediments and rocks. *Jour. Geol.*, 62: 587-599.
- Chivas, A.R., De Deckker, P. y Shelley, J.M.G. (1986): Magnesium content of non-marine ostracod shells: a new paleosalinometer and palaeothermometer. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 54: 43-61.
- De Deckker, P., Chivas, A.R., Shelley, J.M.G. y Torgersen, T. (1988): Ostracod shell chemistry: a new palaeoenvironmental indicator applied to a regressive/transgressive record from the Gulf of Carpentaria, Australia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 66: 231-241.
- De Waele, A. (1930): Le sang d'Anodonta cygnea et la formation de la coquille. Mem. Acad. R. Belg. Cl. Sci., 10: 1-15.
- Dodd, J.R. (1964): Environmentally controlled variation in the shell structure of a pelecypods species. *Jour. Paleont.*. 38: 1065-1071.
- Dodd, J.R. (1965): Environmental control of strontium and magnesium in Mytilus. *Geochim. Cosmoschim. Acta*, 29: 383-398.
- Dodd, J.R. (1967): Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review. *Jour. Paleontol.*, 41: 1313-1329.
- Eisma, D., Mook, W.G. y Das, H.A. (1976): Shell characteristics, isotopic composition and trace element contents of some euryhaline mollusks as indicators of salinity. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 19: 39-62.
- Epstein, S. Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A. y Urey, H.C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 62: 417-426.
- Epstein, S. y Lowenstam, H.A. (1953): Temperature-shell-growth relations of Recent and Interglacial Pleistocene shoal-water Biota from Bermuda. *Jour. Geol.*, 61: 424-438.
- Furst, M., Lowenstam, H.A. y Burnett, D.S. (1976): Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusk shells. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1381-1386.
- Harris, R.C. y Pilkey, O.H. (1966): Temperature and salinity control of the concentration of skeletal Na, Mn, and Fe in *Dendroaster excentrica*. *Pacific Sci.*, 20: 235-238.
- Jones, D.S. (1980): Annual cycle of shell growth increment formation in two continental shelf bivalves and its paleoecological significance. *Paleobiology*, 6: 331-340.
- Jones, D.S., Williams, D.F. y Arthur, M.A. (1983): Growth history and ecology of the Atlantic surf clam Spisula solidissima (Dillwyn), as revealed by stable isotopes and annual shell increments. Jour. Exp. Mar. Biol. Ecol. 73: 225-242.
- Keith, M.L., Anderson, G.M. y Eichler, R. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1757-1786.
- Keith.M.L. y Parker,R.M. (1965): Local variation of ¹³C and ¹⁸O content of mollusk shells and the relatively minor temperature effect in marginal marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1757-1786.
- Keith, M.L. y Weber, J.N (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1787-1816.
- Keller, G. y Barron, J.A. (1983): Paleoceanographic implications of Miocene deep-seas hiatuses. Geol. Soc. Am. Bull., 94: 590-613.
- Krantz, D.E., Williams, D.F. y Jones, D.S. (1987): Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living and fossil mollusks. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 58: 249-266.

- Land, L.S. y Hoops, G.K. (1973): Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Jour. Sed. Petrol.*, 43: 614-617.
- Lloyd, R. (1964): Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *Jour. Geol.*, 72: 84-111.
- Lowenstam, H.A. (1961): Mineralogy O¹⁸/O¹⁶ ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *Jour. Geol.*, 69: 241-260.
- Magne, J. (1978): Etudes microstratigraphiques sur le Neogene de la Mediterranée Nord-occidentale. Les Bassins Néogenes Catalans. Laboratoire de Géologie Mediterranéenne. Université Paul-Sabatier. Toulouse. Editions du C.N.R.S., 259 p.
- Martinell, J. y Porta, J. de (1983): Nouvelles aportations sur la malacolofaune miocenique de Catalunya. Considerations sur les Neritacea (Gastropoda). *Iberus*, 3: 99-105.
- Masuda, F. e Hirano, M. (1980): Chemical composition of some modern marine pelecypod shells. Sci. Rep. Inst. Geosc. Univ. Tsukuba. sec. B. 1: 163-177.
- McCrea, J.M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonate and paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, 18: 819-857.
- Milliman, J.D. (1974): *Marine carbonates*. Springer-Verlag. Berlin. 375 p.
- Mook, W.G. (1971): Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 9: 245-263.
- Morrison, J.O. y Brand, U. (1986): Geochemistry of recent marine invertebrates. *Geoscience Canada*, 13: 237-254.
- Morse, J.W. y Mackenzie, F.T. (1990): Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Elsevier, Amsterdam, 707 p.
- Mucci, A. (1987): Influence of temperature on the composition of magnesium calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51: 1977-1984.
- Onuma, N., Masuda, F., Hirono, M. y Wada, K. (1979): Crystal structure on trace element partition in molluscan shell formation. *Geochem. Jour.*, 13: 187-189.
- Oomori,T., Kaneshima,K. y Maezato,Y. (1987): Distribution coefficient of Mg²⁺ ions between calcite and solution at 10-50°C. *Mar. Chem.*, 20: 327-336.
- Permanyer, A. (1991): Sedimentología i diagènesi dels esculls miocènics de la conca del Penedès. Institut d'Estudis Catalans, Arxius de la secció de Ciències, XCII, 321 p.
- Permanyer, A. y Esteban, M. (1973): El arrecife Mioceno de Sant Pau d'Ordal (provincia de Barcelona). *Rev. Inst. Inv. Geol.*, 28: 45-72.
- Pilkey, O.H. y Goodell, H.G. (1964): Comparison of the composition of fossil and recent mollusk shells. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 75: 217-228.
- Presley, B.J., Kolodny, Y., Nissembaum, A. y Kapla, I.R. (1972): Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich inlet, British Columbia II: Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim.* Acta. 36: 1073-1090.
- Rangland, P.C., Pilkey, O.H. y Blackwelder, B.W. (1979): Diagenetic changes in the elemental composition of unrecrystallized mollusk shells. *Chem. Geol.*, 25: 123-134.

- Renard, M. (1985): Géochimie des carbonates pélagiques. Documents du BRGM. 85. Paris. 650 p.
- Rhoads, D.C. y Morse, J.W. (1971): Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins. *Lethaia*, 4: 413-428.
- Rosenberg, G.D. (1980): An ontogenic approach to the environmental significance of bivalve shell chemistry. In: *Skeletal growth of aquatic organisms* (D.C.Rhoads y R.A.Lutz, Eds). Plenum Press, New York. 750 p.
- Rosenthal, Y. y Katz, A. (1989): The applicability of trace elements in freshwater shells for paleogeochemical studies. *Chem. Geol.*, 78: 65-76.
- Rosenthal,Y., Katz,A. y Tchernov,E. (1989): The reconstruction of Quaternary freshwater lakes from the chemical and isotopic composition of gastropod shells: The Dead Sea Rift, Israel. *Palaeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 74: 241-253
- Savin,S.M., Abel,L., Barrera,E., Hodell,D., Keller,G., Kennett,J.P., Killingley,J., Murphy,M. y Vincent,E. (1985): The evolution of Miocene surface and near-surface marine temperatures: Oxygen isotopic evidence. In: *The Miocene Ocean* (J.P.Kennett, Ed.), *Geol. Soc. Amer.* Memoir 163: 49-82.
- Segar, D.A., Collins, J.D. y Riley, J.P. (1971): The distribution of the major and some minor elements in marine animals. Part II. Mollusks. *Jour. Mar. Biol. Assoc, U.K.*, 51: 131-136.
- Taira,K. (1976): Oxygen isotopic analysis of Mollusc shells from Pleistocene littoral deposits in Japan. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 19: 139-145.
- Vázquez, A., Zamarreño, I., Reyes, E. y Linares, J. (1991): Late Quaternary climatic changes on the southwestern Balearic slope (Western Mediterranean): isotopic, faunal and mineralogical relationships. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 81: 215-227.
- Veizer, J. (1977): Geochemistry of lithographic limestones and dark marls from the jurassic of southern Germany: N. Jb. Geol. Palaont. Abh. 153: 129-146.
- Veizer, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: M. Arthur editor, Stable isotopes in sedimentary geology, Soc. Econ. Paleont. Mineral., short course 10: 3,1-3,100
- Wagner, G.H., Konig, R.H., Smith, D.A., Steele, K.F. y Zachry, D.L. jr. (1979): Geochemistry of carboniferous limestone units in northwest Arkansas. Chem. Geol., 24; 293-313.
- Wilbur, K.M. y Saleuddin, A.S.M. (1983): Shell formation.
 In: The mollusca-physiology (A.S.M. Saleuddin y K.M.
 Wilbur Eds.) Academic Press. Nueva York, 235-287.
- Woo, K., Paik, K.H. y Park, Y.A. (1989): Middle Miocene paleooceanographic implications of Pohang area based on isotopic-chemical-textural investigation of marine bivalves, southeastern Korea. 28th Int. Geol. Con. abs., Washington D.C. 3: 380.
- Zolotarev,V.N. (1974): Magnesium and strontium in the shell calcite of some modern pelecypods. *Geochem. Int.*, 11: 347-353.

Recibido el 5 de febrero de 1991 Aceptado el 30 de julio de 1991