

Perfiles de Mg, Sr y Na en conchas de *Crassostrea gigas* recogidas en puertos deportivos del oeste de la costa de Bizkaia: Control estacional y ontogenético

Mg, Sr and Na profiles in Crassostrea gigas shells collected in yachting harbours of the western Biscay coast: seasonal and ontogenetic control

Ruth Ibisate y Javier Elorza

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Apdo 644; 48080 Bilbao. ruth.ibisate@ehu.es

ABSTRACT

The geochemistry of the umbo of the right valve of *Crassostrea gigas* from three Biscay coast sites (Getxo, Plentzia and Zierbena) has been analyzed to determinate a seasonal and ontogenetic control on the distribution of the molar ratios Mg/Ca, Sr/Ca and Na/Ca (mmol/mol). The ratio Mg/Ca shows a good correlation with the marine water temperature, defining a sinusoidal profile correlated with dark zones (produced in warm periods) and bright zones (produced in cool periods). The molar ratio Sr/Ca can be correlated with the water temperature but other factors, like ontogenetic or replacements in the unit cell, have to be considerate. The ratio Na/Ca shows a descendent behaviour from the younger stage to the older one, confirming an ontogenetic control.

Key words: *Crassostrea gigas*, Biscay coast, geochemistry, ontogenetic, seasonality.

Geogaceta, 45 (2008), 99-102
ISSN: 0213683X

Introducción

Las ostras son moluscos bivalvos sésiles caracterizados por una fuerte asimetría entre valvas. La fijación al sustrato se produce a favor de la valva izquierda mientras que la derecha es la responsable de los procesos de apertura y cierre durante la filtración. Ambas valvas, formadas por calcita pobre en Mg, son segregadas en equilibrio con el medio marino que les rodea (Bathurst, 1975), registrando de manera continua las variaciones ambientales que puedan acontecer.

La caracterización detallada de las valvas de ostras actuales es una línea de trabajo poco desarrollada al tratarse de un tema de estudio que se encuentra a caballo entre dos grandes disciplinas como son la biología y la geología. Aunque en los últimos tiempos la caracterización morfológica y microestructural de estos organismos está siendo objeto de mayor atención, son todavía pocos los trabajos en relación a la geoquímica de las valvas. En este sentido, los valores y patrones de distribución que elementos como Mg, Sr o Na (ppm) así como sus ratios Mg/Ca, Sr/Ca o Na/Ca (mmol/mol), presentan en conchas de bivalvos actuales han permitido llevar a cabo consideraciones

estacionales y ontogenéticas relevantes (Lazareth *et al.*, 2003).

Nuestro objetivo ha sido corroborar el control que estos factores tienen sobre la geoquímica de conchas de *Crassostrea gigas* y establecer posibles diferencias asociadas a la presencia de Tributilestaño (TBT) en las aguas. El efecto que este biocida prohibido tiene sobre estos organismos ya ha sido definido en trabajos anteriores en lo que a variaciones morfológicas y microestructurales se refiere. Para ello, se han llevado a cabo una serie de transectos geoquímicos en la valva derecha de ostras recogidas en los puertos de Getxo (Gt), Plentzia (Pl) y Zierbena (Zi), donde la ostra *C. gigas* está perfectamente adaptada y potencialmente afectada por TBT (Ibisate y Elorza, 2007). Como referentes no contaminados se van a considerar ostras procedentes del parque de cultivo «Ostranor» en San Vicente de la Barquera (SV, Cantabria), que han sido trabajadas con anterioridad por Higuera-Ruiz (2007).

Metodología

La zona oeste de la costa de Bizkaia fue objeto de un estudio anterior con el fin de determinar los puntos afectados por

TBT. Se recogieron 103 ostras silvestres para las cuales se calcularon tres índices biométricos (Índice de Engrosamiento, Índice de Peso e Índice de Volumen) que permitieron comprobar que los puertos de Gt, Pl y Zi presentaban una evidente contaminación asociada a este biocida (Ibisate y Elorza, 2007). Con intención de caracterizar de una manera más detallada la concha de la ostra *C. gigas*, se han preparado 15 láminas delgadas de la valva derecha y escogido el ejemplar que mayor alteración presentaba en cada uno de los puntos de muestreo. Todas ellas se han comparado con una ostra patrón sin contaminar procedente de San Vicente de la Barquera y siglada como SV-10.

Se han realizado análisis geoquímicos sobre 5 perfiles seleccionados con una microsonda electrónica CAMECA SX 100 en la Universidad Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, Francia). Las condiciones de trabajo han sido de 15 kV, 30 nA y 15 micras de diámetro de haz. En este trabajo se van a considerar los cationes de Ca, Mg, Sr y Na aunque se han medido otros como Fe, Mn o Ba, todos ellos en la microestructura continua Regular Foliada (RF). Los transectos Gt-8 y Zi-1, con 490 y 529 puntos de análisis respectivamente, representan la zona del

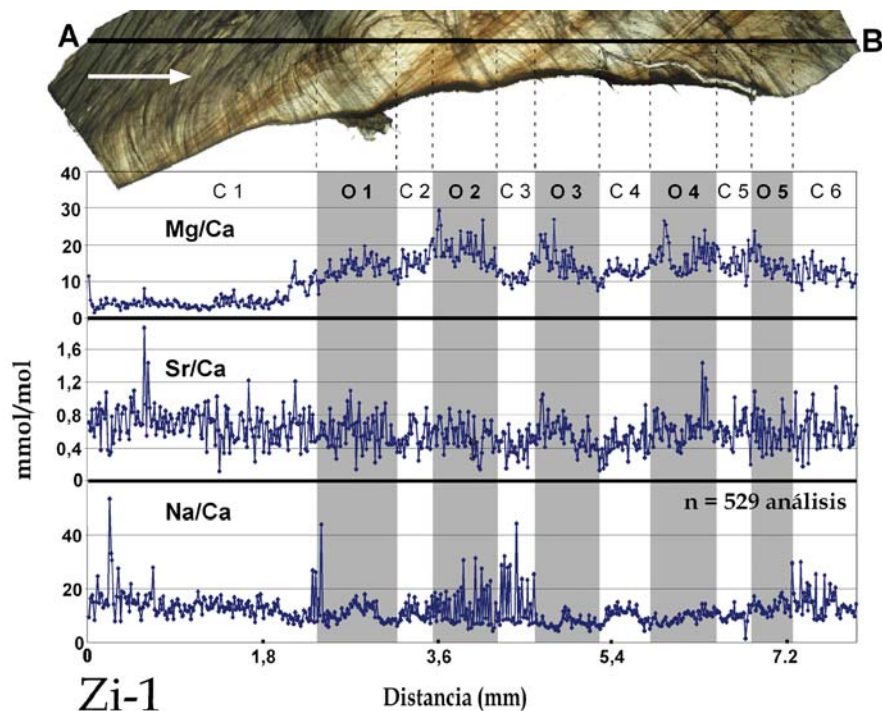


Fig. 1.- Distribución de los ratios Mg/Ca, Sr/Ca y Na/Ca en la zona del umbo de un ejemplar de *C. gigas* procedente del puerto deportivo de Zierbena (Zi-1). La flecha indica el sentido de crecimiento y n el número de análisis. Explicación en el texto.

Fig. 1.- Distribution of Mg/Ca, Sr/Ca and Na/Ca ratios in the umbo region of a specimen of *C. gigas* from the yachting harbour of Zierbena. The arrow shows the growth direction and n the number of analysis. See text.

umbo y sobre ellas se van a realizar las consideraciones estacionales y ontogenéticas propias de este trabajo. Los transectos Pl-6 y Zi-9, con 493 y 74 análisis respectivamente, serán tratados de manera más amplia en trabajos posteriores en relación al control estructural y cristalográfico observado en la distribución de estos elementos (Ibisate y Pizarro, este volumen).

Resultados y discusión

Valores de Mg (ppm) y relación Mg/Ca (mmol/mol)

En trabajos anteriores se ha observado que la variación de la relación Mg/Ca depende principalmente de dos factores; a) el ratio Mg/Ca del agua marina propiamente y b) la temperatura del agua marina. En el primero de los casos, se considera que únicamente salinidades por debajo de 10 mg/l pueden generar modificaciones significativas del ratio Mg/Ca en el proceso de mezcla agua dulce-agua salada (Dodd y Crisp, 1982). Dado que la salinidad media registrada en Gt, Pl, Zi supera notoriamente los 30 mg/l en los tres casos, en este trabajo se van a considerar las evoluciones del ratio Mg/Ca como un registro directo de las variaciones estacionales de temperatura del

agua (Dodd, 1965; Fuge *et al.*, 1993; Klein *et al.*, 1996; Higuera-Ruiz, 2007).

El transecto Zi-1, realizado a lo largo del umbo derecho supone un registro completo y continuo del periodo vital del organismo. Se observa como el ratio Mg/Ca (mmol/mol) genera un perfil sinusoidal con 5 máximos superiores a los 20 mmol/mol y 6 mínimos por debajo de 10 mmol/mol. Las zonas de máximos coinciden con bandas oscuras denominadas O1-O5, donde son fácilmente reconocibles las líneas de crecimiento (LC). Por el contrario, las zonas claras (C1-C6), donde las LC dejan de ser tan evidentes, quedan definidas por mínimos en el perfil. Las LC forman un ángulo aproximado de 50° con el transecto lo que implica un mayor número de análisis para cada zona. La distribución sinusoidal y la buena correlación que el ratio Mg/Ca (mmol/mol) muestra con la temperatura del agua marina indican que el desarrollo de las bandas oscuras debe darse durante el periodo anual cálido donde la temperatura media del agua es de 19.8 °C (desde mediados de primavera hasta mediados de otoño). Las bandas claras corresponderían a periodos más fríos, con una temperatura media del agua de 12.5 °C (desde mediados de otoño hasta mediados de primavera) (Fig. 1). Al admitir este razo-

namiento suponemos que cada par C-O corresponde a un año de vida y que la edad del organismo en estudio debe ser del orden de 5.5 años. Si además sabemos que C6 alcanza hasta febrero de 2007, momento en el cual se recogió el ejemplar, calculamos que la ostra en estudio es fruto del desove estacional ocurrido en verano de 2001. La representación en un diagrama de cajas de los valores de Mg/Ca (mmol/mol) para cada una de las zonas definidas, ha permitido ratificar las diferencias en el contenido en Mg entre las zonas oscuras y claras e identificar una ciclicidad a mayor escala con dos máximos definidos en O2 y O4 y un mínimo localizado en C3 (Fig. 2). Se evidencia también un aumento paulatino del ratio Mg/Ca a lo largo del transecto, desde valores cercanos a 5 mmol/mol en los estadios más juveniles (concha más antigua) hasta valores cercanos a los 20 mmol/mol en fases más avanzadas (concha más reciente).

Se han calculado los valores medios de Mg (ppm) en Gt-8, Pl-6, Zi-1, obteniéndose valores similares de 3250 ± 2003 ; 3688 ± 1682 y 3632 ± 1673 ppm-s respectivamente, cercanos a los descritos para ostras de cultivo en SV (3324 ± 1000 ; Higuera-Ruiz, 2007). Este hecho apunta a que la presencia de TBT en el medio no influye sustancialmente en la actividad metabólica del organismo en lo que a la incorporación de Mg en la microestructura RF se refiere.

Valores de Sr (ppm) y relación Sr/Ca (mmol/mol)

Los patrones de distribución del Sr observados son más complejos que en el caso del Mg y son varios los factores a tener en cuenta a la hora de su interpretación. Existen trabajos que establecen una buena correlación entre el ratio Sr/Ca y la temperatura del agua marina en conchas de *Mytilus edulis* (Dodd, 1965). En los resultados obtenidos para el transecto Zi-1 se observa cierta similitud entre los perfiles Mg/Ca y Sr/Ca (mmol/mol) aunque es este segundo caso el perfil es más aserrado con máximos y mínimos menos evidentes. Este hecho deja en evidencia que la incorporación de Sr en conchas de *C. gigas* está controlada por otros agentes además de la temperatura (Fig. 1).

Trabajos realizados sobre conchas de *M. edulis* o *Mytilus trossulus*, proponen una serie de factores cinéticos, tales como la actividad metabólica del manto (Klein *et al.*, 1996) o la tasa de precipitación (Lorens, 1981; Carpenter y Lohmann, 1992) como principales responsables de las variaciones del Sr. Mucci y Morse

(1983) sugieren que la sustitución en la red cristalina de Ca (radio iónico = 0.99 Å) por Mg (radio iónico = 0.65 Å) produce una deformación en la celdilla unidad que favorece la incorporación de Sr en el entramado cristalino. Esta idea, apoya la correlación observada entre los ratios Mg/Ca y Sr/Ca y propone un control cristalológico sobre las variaciones y distribuciones del Sr.

Al representar los valores de Mg (ppm) frente a los valores de Sr (ppm) para el transecto Zi-1, se evidencian las diferencias entre zonas oscuras (O) y claras (C) definidas en el apartado anterior. De la misma manera, queda resaltada la desigualdad entre las zonas claras correspondientes a estadios juveniles del organismo (C1) y las zonas claras propias de periodos vitales más avanzados (C2-C6), donde la dispersión de las medidas es mucho mayor y los valores de Mg más elevados (Fig. 3). En este mismo sentido, al comparar los valores de estos dos elementos para cada una de las zonas de muestreo seleccionadas, no se observan variaciones significativas atribuibles a una contaminación por TBT en el medio.

Como ocurría al analizar el Mg, los valores medios de Sr (ppm) en los ejemplares recogidos en los tres puertos deportivos (Gt-8: 791 ± 212 ppm; PI-6: 869 ± 246 ppm y Zi-1: 674 ± 218 ppm) son similares al valor medio de este mismo elemento en el ejemplar de cultivo de SV (701 ± 207). Este hecho descarta el posible control directo del TBT en la distribución del Sr en la concha de *C. gigas*.

Valores de Na (ppm) y relación Na/Ca (mmol/mol)

La distribución del ratio Na/Ca (mmol/mol) en el transecto Zi-1 no remarca un control estacional evidente ya que no se aprecian variaciones entre las zonas claras y oscuras, asignadas a épocas frías y cálidas respectivamente. En trabajos realizados en la costa de Cantabria sobre ejemplares de *C. gigas* se sugiere un control ontogenético en la distribución de este elemento, proponiendo una disminución del ratio Na/Ca hacia zonas del umbo más recientes (Higuera-Ruiz, 2007). En el transecto Zi-1 este comportamiento no es tan obvio como en el caso del transecto Gt-8 donde se ha detectado una clara disminución del contenido en Na desde los estadios más juveniles, con valores entre 15 y 20 mmol/mol, hasta estadios más avanzados donde el ratio Na/Ca cae a valores inferiores a 10 mmol/mol (Fig. 4). Busenberg y Plumer (1985) consideran que la concentración de Na en calcitas

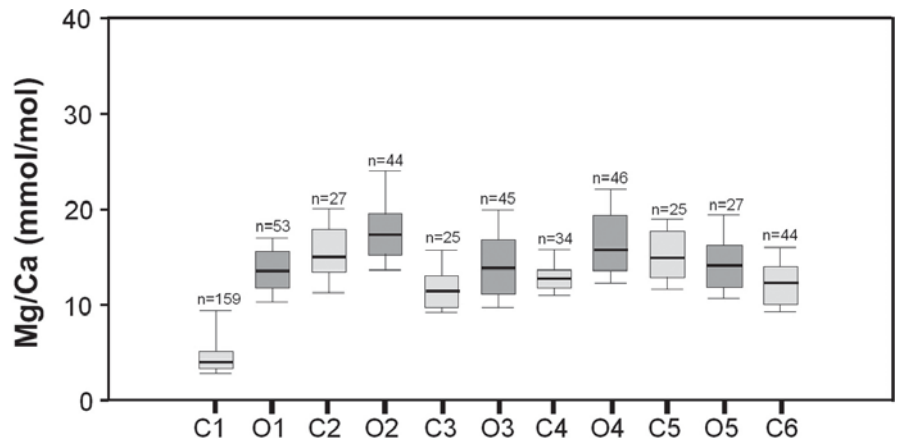


Fig. 2.- Diagrama de cajas para el ratio Mg/Ca en las zonas oscuras y claras diferenciadas en Zi-1. Se representan los valores medios y la desviación estándar para cada una de las zonas. n indica el número de análisis. Explicación en el texto.

Fig. 2.- Box-plots of the ratio Mg/Ca in distinguished dark and bright zones of Zi-1. Mean values and standard deviation are represented. n shows the number of analysis. See text.

biogénicas es directamente proporcional a la tasa de crecimiento del organismo. Esta apreciación reafirma la idea considerada en este trabajo ya que es conocido que las mayores tasas de crecimiento en *C. gigas* se dan en los estadios más juveniles, ralentizándose a medida que el ejemplar crece. En resumen, la distribución observada para el Na se relaciona directamente con procesos ontogenéticos propios del organismo. Tanto una discriminación de este elemento en periodos vitales avanzados como una variación en la tasa de crecimiento permiten explicar las tendencias observadas.

Conclusiones

Elementos como Mg, Sr o Na muestran patrones de distribución a lo largo

de los transectos seleccionados en los umbos de la valva derecha de *C. gigas*. Ello permite llevar a cabo consideraciones estacionales y ontogenéticas relevantes. Además, el reflejo que el TBT puede tener en la composición geoquímica de las valvas ha sido también objeto de estudio.

Al analizar la distribución del Mg (ppm) y del ratio molar Mg/Ca (mmol/mol) en la microestructura RF se ha detectado un fuerte control estacional, siendo directamente correlacionable con la temperatura del agua marina. Los valores más elevados del ratio Mg/Ca se asocian a zonas oscuras de la concha segregadas en periodos estacionales cálidos mientras que los valores decrecen notablemente en las zonas claras, concernientes a periodos más fríos. En lo que al Sr se refiere, son varios los facto-

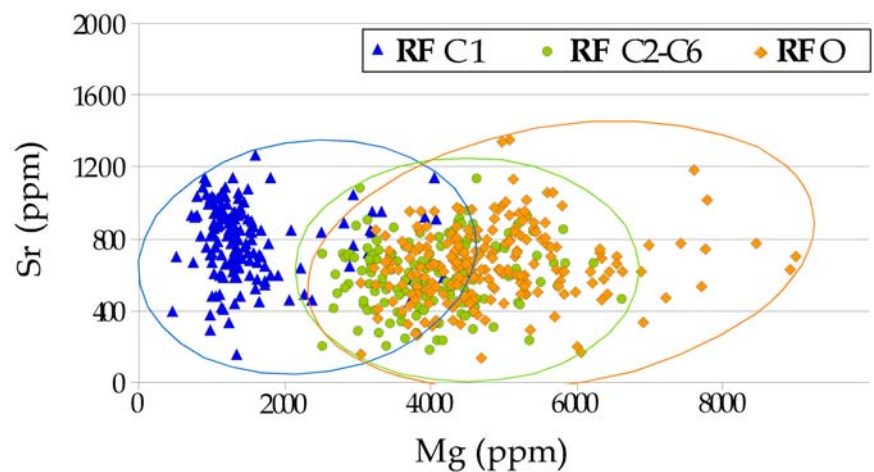


Fig. 3.- Relación Mg (ppm) vs Sr (ppm) en las diferentes zonas definidas en Zi-1. Explicación en el texto.

Fig. 3.- Correlation between Mg (ppm) and Sr (ppm) in the different zones defined in zi-1. See text.

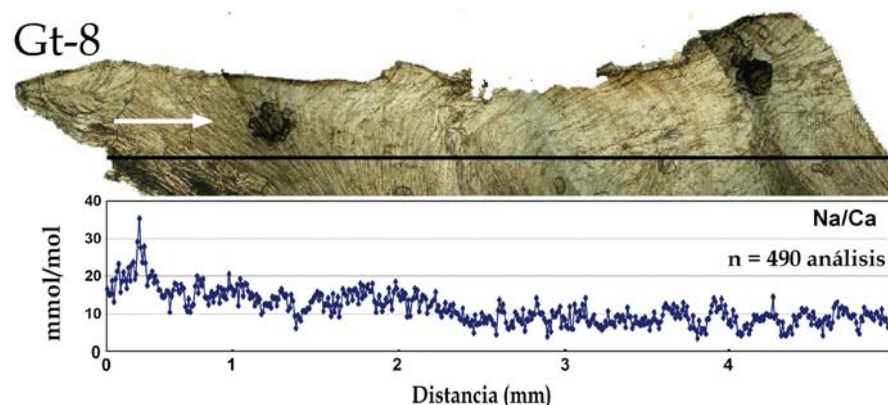


Fig. 4.- Distribución del ratio Na/Ca en la zona del umbo de un ejemplar de *C. gigas* procedente del Puerto deportivo de Getxo (Gt-8). La flecha indica la dirección de crecimiento y n el número de análisis. Explicación en el texto.

Fig. 4.- Distribution of the Na/Ca ratio in the umbo region of a specimen of *C. gigas* from the yachting harbour of Getxo (Gt-8). The arrow shows the growth direction and n the number of analysis. See text.

res que controlan la distribución del mismo. Se propone la temperatura y los parámetros y volumen de celda unidad de la calcita biogénica, junto con otros procesos propios del organismo, como la tasa de crecimiento o la actividad metabólica del manto, como factores a considerar en el análisis de este elemento. Por último, el Na presenta un fuerte control ontogenético observándose una clara disminución del ratio Na/Ca a favor de la dirección de crecimiento del organismo. Este hecho se relaciona directamente con una discriminación de este elemento en fases adultas y/o con una disminución de la tasa de crecimiento.

No se han observado variaciones significativas en los valores medios de Mg, Sr y Na (ppm) calculados para los diferentes puntos de muestreo (Gt-8, Pl-6, Zi-1 y SV) lo que indica que el TBT, pese a generar modificaciones a nivel morfológico y microestructural, no repercute en la composición geoquímica de la concha.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación GIU05/48 y forma parte de la Tesis Doctoral de Ruth Ibisate.

Referencias

- Bathurst, R.G.C. (1975). *Developments in Sedimentology*, 12, Elsevier, Ámsterdam, 658 p.
- Busenberg, E. y Plummer, L.N. (1985). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 713-725.
- Carpenter, S.J. y Lohmann, K.C. (1992). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1837-1849.
- Dodd, J.R. (1965). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 385-398.
- Dodd, J.R. y Crisp, E.L. (1982). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 38, 45-56.
- Fuge, R.F., Palmer, T.J., Pearce, N.J.G. y Perkins, W.T. (1993). *Applied Geochemistry*, 2, 111-116.
- Higuera-Ruiz, R. (2007). *Estudio Petroológico y geoquímica de Inocerámidos (Bivalvia) del Cenomaniense-Turonense y ostras del Albiense-Cenomaniense frente a actuales en la Cuenca Vasco-Cantábrica: Implicaciones ambientales y diagenéticas*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 364 p.
- Ibisate, R. y Elorza, J. (2007). *Geogaceta*, 43, 99-102.
- Klein, R.T., Lohmann, K.C., y Thayer, C.W. (1996). *Geology*, 24, 415-418.
- Lazareth, C.E., Vander Putten, E., André, L. y Dehairs, F. (2003). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 57, 1103-1114.
- Lorens, R.B. (1981). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 553-561.
- Mucci, A. y Morse, J.W. (1983). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 217-233.