

Distribución de Mg en conchas de *Crassostrea gigas*: Control microestructural y correlaciones cristalquímicas

Distribution of Mg in Crassostrea gigas' s shells: microstructural control and crystallochemical correlations

Ruth Ibisate y José Luis Pizarro

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

ABSTRACT

The realization of geochemical studies on the right valve of *Crassostrea gigas*' s shells has allowed demonstrating a microstructural control on the concentration of Mg. The transects studied in this work show that the ratio Mg/Ca is higher in the Prismatic (SP) and Chalk microstructures than in the Regular Foliated (RF) one. The faster precipitation of SP and Chalk could be the reason for the behaviour of the Mg. The unit cell parameters of the principal microstructures in a *C. gigas* valve have been determined, looking for good correlation between the content of Mg (ppm) and the volume of the unit cell. The presence of Mg²⁺ (ionic radius=0.65 Å) instead of Ca²⁺ (ionic radius=0.99 Å), generate an important lattice distortion along the c-axis, allowing the presence of another cations, such as Na⁺(ionic radius=0.96 Å).

Key words: *Crassostrea gigas*, microstructures, geochemistry, Mg/Ca ratio, unit cell parameters.

Geogaceta, 45 (2008), 95-98
ISSN: 0213683X

Introducción

La biomineralización, definida como el proceso mediante el cual los organismos sintetizan minerales junto con otras sustancias orgánicas (Weiner y Dove, 2003), es uno de los procesos más estudiados en lo que a conchas de bivalvos se refiere. Las ostras son capaces de controlar este proceso proporcionando a los cristales un tamaño, una morfología y una organización determinada. El manto es el responsable de la precipitación de las diferentes microestructuras formadoras de la concha de *Crassostrea gigas* precipitando, a través del fluido extrapaleal, un compuesto con una componente inorgánica y una serie de partículas orgánicas. Estas últimas juegan un papel importante en los procesos de biomineralización y por tanto, es común que queden incorporadas en la estructura resultante.

En este proceso de formación de la concha de *C. gigas* es habitual la incorporación de elementos traza a partir de sustituciones en la red cristalina. Los patrones de distribución de estos elementos están controlados por varios factores, muchas veces combinados entre sí, lo que genera una completa interpretación de los mismos. El objetivo de este trabajo ha sido la caracterización cristalquímica de las diferentes microestructuras presentes

en la concha de estos organismos para justificar el comportamiento del Mg a lo largo de transectos geoquímicos realizados en sus valvas derechas. De esta manera, se pretende completar las observaciones llevadas a cabo hasta el momento en relación al control estacional y ontogenético existente sobre este elemento.

Este trabajo es la continuación de una serie de estudios llevados a cabo sobre ejemplares de *C. gigas* y que han permitido determinar aspectos morfológicos y microestructurales importantes. En este mismo sentido, las variaciones que la presencia de Tributilestaño (TBT) genera a nivel morfológico, microestructural e incluso cristalográfico en la concha de es-

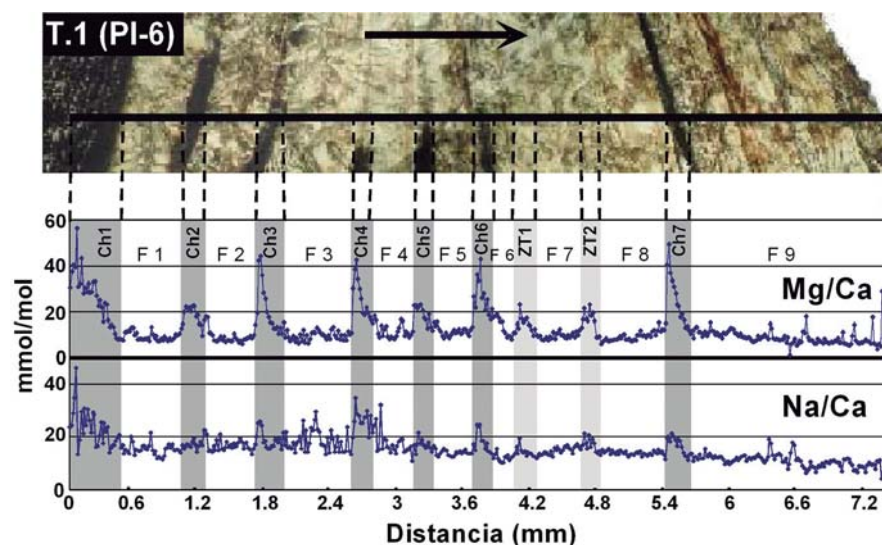


Fig. 1.- Transecto T1: Distribución de los ratios Mg/Ca y Na/Ca en un ejemplar de *C. gigas* procedente del puerto deportivo de Plentzia (PI-6). La flecha indica la dirección de crecimiento. Explicación en el texto.

Fig. 1.- Transect T1: Distribution of Mg/Ca and Na/Ca ratios in a specimen of *C. gigas* from the yachting harbour of Plentzia (PI-6). The arrow shows the growth direction. See text.

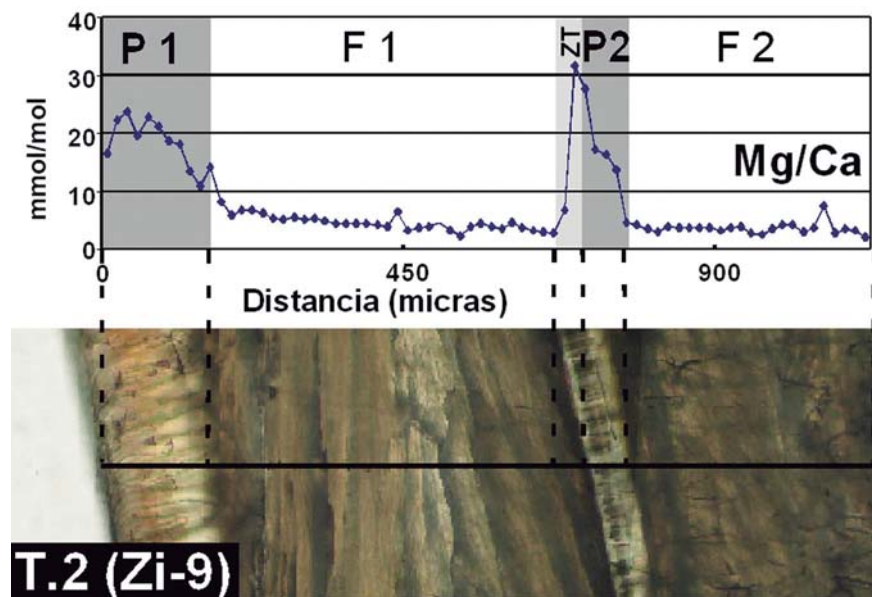


Fig. 2.- Transecto T2: Distribución del ratio Mg/Ca en un ejemplar de *C. gigas* procedente del puerto deportivo de Zierbena (Zi-9). Explicación en el texto.

Fig. 2.- Transect T2: Distribution of Mg/Ca ratio in a specimen of *C. gigas* from the yachting harbor of Zierbena (Zi-9). See text.

tos bivalvos (Ibisate y Elorza, 2007) han hecho que se afronte con mayor interés el estudio de los mismos. Aunque la presencia de TBT en las aguas parece no repercutir significativamente en la geoquímica de las valvas, un mayor conocimiento de la composición química de las mismas puede facilitar futuras interpretaciones en relación a los efectos de este biocida.

Metodología

Para realizar este trabajo se han considerado ejemplares de *C. gigas* recogidas en la zona oeste de la costa bizkaína, concretamente en los puertos de Getxo (Gt); Plentzia (Pl) y Zierbena (Zi). Se cortaron las valvas derechas con una sierra de precisión Buelher (modelo Isomet 2000) de manera paralela al sentido de crecimiento del organismo y se realizaron un total de 15 láminas delgadas.

La caracterización microestructural se llevó a cabo haciendo uso de un micros-

copio electrónico de barrido (SEM: Scanning Electrón Microscopy), modelo JEOL JSM-T 220A, en la Universidad del País Vasco. Una vez seleccionadas las zonas de interés se realizaron análisis geoquímicos mediante una microsonda electrónica CAMECA SX 100 (Université Blaise Pascal, Clermont - Ferrand, Francia). Pese a tratarse de un análisis multielemental (Ca, Mg, Sr, Na, Fe, Mn y Ba), en este trabajo se va a interpretar únicamente el comportamiento del Mg.

Para realizar las medidas de difracción se utilizó la muestra Pl-6. Se separaron tres fracciones, cada una de ellas correspondiente a un tipo de textura: RF, *chalk* y SP. Las fracciones fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener muestras impalpables. Los diagramas de difracción se registraron utilizando un difractor Panalytical X'Pert, en un intervalo angular comprendido entre 15 y 80°2Th, con un paso de

detector de 0.02°2Th y un tiempo de acumulación por paso de 6s. La identificación de las fases presentes en las tres muestras puso de manifiesto la presencia mayoritaria de calcita, con cantidades accesorias de aragonito, cuarzo y halita.

El tratamiento de los datos de difracción se realizó utilizando el paquete de programas de libre distribución FullprofSuite. El análisis Rietveld se ha realizado considerando el modelo estructural de la calcita, y utilizando como variables a refinar el factor de escala, los parámetros de celda elemental y los parámetros de perfil del diagrama de difracción.

Resultados

Para determinar el control microestructural existente en la distribución del Mg en conchas de *Crassostrea gigas* se han considerado dos transectos de las muestras Pl-6 (procedente del puerto de Plentzia) y Zi-9 (recogida en el puerto de Zierbena). El primero de ellos (T1), de 7,5 mm de longitud, consta de 493 puntos de análisis, lo que supone un análisis cada 15µm. En el queda reflejado el comportamiento del Mg en las microestructuras Regular Foliada (RF) y *Chalk*, así como en las zonas de transición. Estas últimas hacen referencia a la zona en la que se pasa de manera gradual y continua de una microestructura a otra. El segundo transecto (T2), con 1,1 mm de longitud, se ha realizado con el mismo espaciado entre análisis que en el caso anterior, lo que implica un total de 74 puntos analizados. En este último caso, son las microestructuras RF y Simple Prismática (SP) las que van a definir el perfil de Mg.

En T1 la relación Mg/Ca (mmol/mol) presenta un perfil con 7 máximos (Fig. 1) asociados a la microestructura *Chalk* (Ch1-Ch7), en la que el valor medio de dicho ratio es de 25,4 mmol/mol. Cinco de estas zonas de máximos superan los 40 mmol/mol mientras que las dos restantes presentan valores similares a las zonas de transición (ZT) con valores ligeramente superiores a los 20 mmol/mol. En la microestructura RF (F1-F8) el valor medio es de 9.7 mmol/mol, manteniéndose muy constante a lo largo del transecto. El ratio Mg/Ca aumenta bruscamente en la zona de contacto entre las microestructuras RF y *Chalk* hasta alcanzar un máximo bien definido a partir del cual, los valores comienzan a caer paulatinamente hasta situarse nuevamente en valores propios de la RF. En T2 se reco-

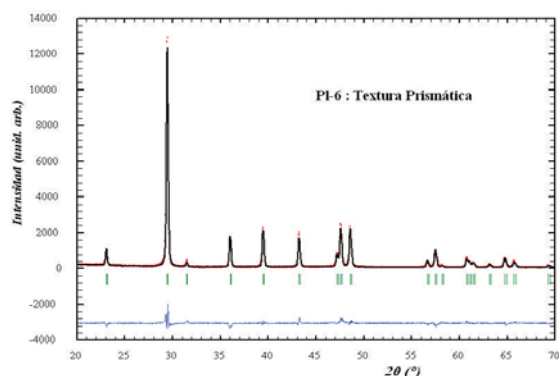


Fig. 3.- Afinamiento Rietveld para las microestructuras SP, RF y *Chalk* en la muestra Pl-6. Explicación en el texto.

Fig. 3.- Rietveld refinement for the SP, RF and *Chalk* microstructures in the sample Pl-6. See text.

nocen dos máximos vinculados a la microestructura SP (P1-P2), con una media de 19.9 mmol/mol. El primero de ellos alcanza los 23 mmol/mol y el segundo, con un valor de 31,5 mmol/mol se localiza en la zona de transición ZT. Al igual que en T1, los valores del ratio Mg/Ca en la RF (F1-F2) son constantes entorno a una media de 4.11 mmol/mol (Fig. 2).

Es evidente que la presencia de Mg en el entramado cristalino es más favorable en las microestructuras *Chalk* y SP que en la RF. Esta sustitución de Ca (radio iónico= 0.99Å) por Mg (radio iónico= 0.65Å), genera distorsiones en la celdilla unidad (Mucci y Morse, 1983; Magdans y Gies, 2004). Al observar los difractogramas de la calcita para cada una de las microestructuras se detectan desplazamientos que son debidos a diferencias en los parámetros de celda unidad. Mediante un afinamiento Rietveld (Fig. 3) se han calculado los parámetros de celda para cada una de las microestructuras buscando una posible correlación entre el contenido en Mg (ppm) y los parámetros de la celda unidad. Esta hipótesis ya ha sido defendida en otros trabajos sobre calcitas biogénicas (Goldsmith *et al.*, 1961; Bischoff *et al.*, 1983; Mackenzie *et al.*, 1983). Los resultados obtenidos junto con los valores medios de Mg (ppm) para cada microestructura aparecen recogidos en la Tabla 1. La Fig. 4 muestra la buena correlación existente entre el volumen de la celda unidad y el Mg (ppm), con un valor de $R^2 = 0.9993$.

Discusión

El estudio de la composición geoquímica de conchas de *C. gigas* en relación al control estacional y ontogenético existente sobre elementos como Mg, Sr y/o Na ha permitido evidenciar un fuerte control microestructural en la distribución del Mg. El perfil del ratio Mg/Ca en la microestructura RF del umbo derecho, donde queda registrada de manera completa el periodo vital del organismo, es sinuoso con máximos y mínimos asociados a periodos cálidos y fríos respectivamente. Este hecho, ratifica la buena correlación existente entre el ratio Mg/Ca y la temperatura del agua marina (Ibisate y Elorza, en este número). Sin embargo, al considerar zonas en las que la ostra ha precipitado otras microestructuras (SP o *Chalk*) además de la RF, el control estacional queda oculto a favor de un control claramente microestructural. En este mismo senti-

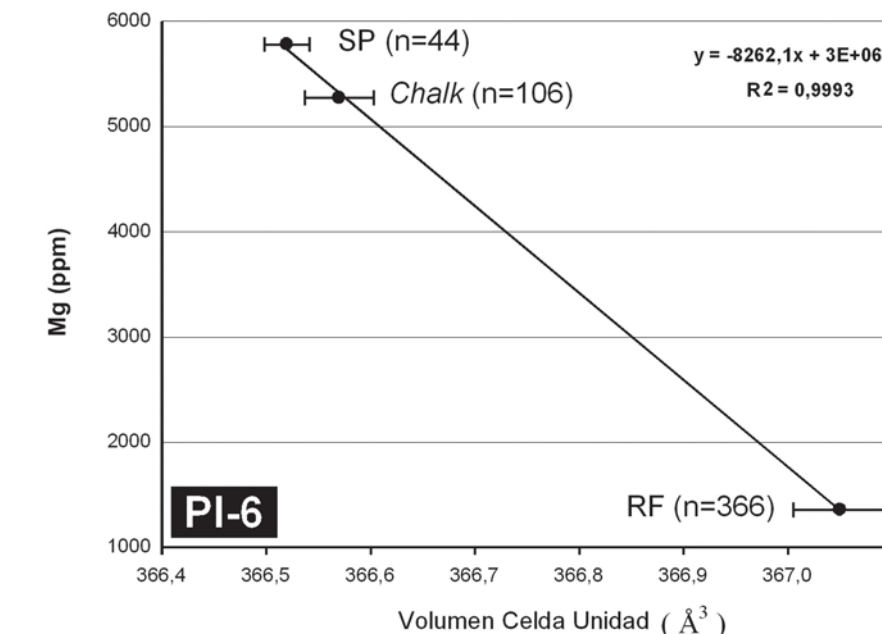


Fig. 4.- Relación entre el contenido en Mg (ppm) y el volumen de celda unidad (Å³) en la muestra PI-6. Las barras horizontales muestran la desviación estándar para el volumen de celda unidad. Explicación en el texto.

Fig. 4.- Correlation between Mg (ppm) and the volume of unit cell (Å³) in PI-6. The horizontal lines show the standard deviation in the volumes of unit cells. See text.

do, se produce un descenso considerable en los valores medios del ratio Mg/Ca en la RF, lo que indica que al generarse esta microestructura junto con SP o *Chalk* el Mg tiene preferencia por formar parte del entramado cristalino de estas últimas.

La microestructura RF, en el transecto T1, se caracteriza por presentar un valor medio de ratio Mg/Ca de 9,7 mmol/mol, muy inferior a la media de 25,4 mmol/mol calculada para la microestructura *Chalk*. Estas variaciones del ratio Mg/Ca se han identificado también en el transecto T2 donde la media de 19.9 mmol/mol calculada para la SP dista bastante de los 4.11 mmol/mol obtenidos para la RF. Estas mismas variaciones asociadas a los cambios de microestructuras quedan reflejadas, aunque de manera menos evidente, en el perfil del ratio Na/Ca para el transecto T1. En este caso, se obtiene un valor medio de este ratio para las microestructuras *Chalk* y RF de 20.29 y 14.2 mmol/mol respectivamente. La explicación a estas variaciones puede estar en un incremento en la velocidad de crecimiento de los cristales, lo que supondría un aumento en el contenido de Mg y Na (Busenberg y Plumer, 1985; Mii y Grossman, 1994). Teniendo en cuenta que la generación de la SP debe ser inmediata dado que es la primera de las microestructuras en formarse y que la *Chalk* es un microestructura de relleno

con gasto de CaCO₃ mínimo, la hipótesis de una mayor velocidad de formación para estas microestructuras (SP y *Chalk*) parece fundamentada.

La presencia del Mg sustituyendo al Ca genera distorsiones en los parámetros de celda ya que son elementos de diferente radio iónico. Por tanto, cabe pensar que tiene que existir una buena correlación entre la cantidad de Mg presente en la red cristalina y el volumen de la celdilla unidad. Al enfrentar estos dos parámetros en una gráfica, comprobamos como la correlación entre ellos es elevada, con un valor de R^2 de 0.9993 (Fig. 4). La distorsión de la celda unidad se produce a favor del eje c, disminuyendo su dimensión al incorporar más Mg en la composición química. Estas modificaciones en los parámetros de la celda favorecerían la adaptación estructural en el entramado cristalino de elementos de radio iónico similar al del Ca (Mucci y Morse, 1983), como por ejemplo el Na (radio iónico= 0.97 Å), permitiendo explicar la correlación que ambos elementos presentan en el transecto T1.

Conclusiones

La realización de análisis geoquímicos a lo largo de diferentes transecto en las valvas derechas de ejemplares de *C. gigas*, ha permitido determinar que además del control estacional y

	Mg (ppm)	a (Å)	c (Å)	Volumen Celda Unidad (Å ³)
Simple Prismática (SP) n=44	5779.9	4.984	17.03869	366.52 ± 0.02
Chalk n=106	5273.2	4.984	17.03933	366.57 ± 0.03
Regular Foliada (RF) n=366	1354.6	4.983	17.06592	367.05 ± 0.04

Tabla I.- Mg (ppm) y parámetros de celda unidad para las microestructuras SP, Chalk y RF de la muestra PI-6.

Table I.- Mg (ppm) and parameters of the unit cell for the SP, Chalk and RF microstructures in the sample PI-6.

ontogenético analizado en trabajos anteriores, existe un fuerte control microestructural en la distribución del Mg.

En las zonas donde se ha segregado RF junto con Chalk o SP de manera continua, el Mg aparece más concentrado en las microestructuras Chalk y SP mientras que en la RF, los valores son muy inferiores a los descritos en secciones del umbo donde únicamente se ha segregado esta microestructura. Esta evidencia, observada en los dos transectos estudiados, apoya la idea de una mayor facilidad del Mg para formar parte del entramado cristalino de microestructuras caracterizadas por una elevada velocidad de formación. De esta manera, el evidente control estacional observado en zonas del umbo formadas únicamente por RF queda en-

mascarado por un control puramente estructural.

La presencia de una mayor concentración de Mg en la estructura genera distorsiones en la celda unidad, principalmente en su eje c. En este sentido, se ha determinado la buena correlación existente entre el contenido en Mg (ppm) y el volumen de la celda unidad. Por otra parte, la inserción de cationes de Na en la estructura acompaña a la presencia del Mg en el entramado cristalino, lo que justifica la similitud observada entre los perfiles de los ratio Mg/Ca y Na/Ca y permite las variaciones en los parámetros de celda unidad.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación GIU05/48 y

forma parte de la Tesis Doctoral de R. Ibisate.

Referencias

- Bischoff, W.D., Bishop, F.C. y Mackenzie, F.T. (1983). *American Mineralogist*, 68, 1183-1188.
- Busenberg, E. y Plummer, L.N. (1985). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 713-725.
- Goldsmith, J.R. y Heard, H.C. (1961). *Journal of Geology*, 69, 45-74.
- Ibisate, R. y Elorza, J. (2007). *Geogaceta*, 43, 99-102.
- Ibisate, R. y Elorza, J. (2008). *Geogaceta*, 45.
- Magdams, U., Gies, H. (2004). *European Journal of Mineralogy*, 16(2), 261-268.
- Mackenzie, F.T., Bischoff, W.D., Bishop, F.C., Loijens, J., Schoonmaker, J. y Wollast, R. (1983). *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 11, 97-144.
- Mii, H.S. y Grossman, E.L. (1994). *Geology*, 22, 661-664.
- Mucci, A. y Morse, J.W. (1983). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 217-233.
- Weiner, S. y Dove, P.M. (2003). *The Mineralogical Society of America*, Washington, 1-29.