

Geoquímica orgánica del registro de la ría Villaviciosa desde 1400 AD (Norte de España)

Organic geochemistry of the Villaviciosa estuary record since 1400 AD (North of Spain)

José E. Ortiz¹, Yolanda Sánchez-Palencia¹, Ángeles G. Borrego², José Luis R. Gallego³ y Trinidad de Torres¹

¹Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España.

joseeugenio.ortiz@upm.es, my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es, trinidad.torres@upm.es

²Instituto Nacional del Carbón (INCAR- CSIC). Ap. 73, 33080 Oviedo, España. angeles@incar.csic.es

³Grupo de Biotecnología y Geoquímica Ambiental, Universidad de Oviedo. Campus de Mieres, 33600 Mieres (Asturias), España. jgallego@uniovi.es

ABSTRACT

We have reconstructed the palaeoenvironmental conditions in the Villaviciosa estuary during the last 600 yrs, from the biomarker content (alkanes and alkanolic acids) of the sediment. The amino acid racemization method in ostracodes allowed determining that the sedimentation in the Selorio bay started in 1400 AD. Organic matter was well preserved, although certain microbial activity was interpreted. Three periods were established from the alkane content: 1.- Between 1400 and 1580 AD terrestrial input was dominant; 2.- Between 1580 and 1720 AD there was a major influence of aquatic macrophytes, coinciding with the Little Ice Age, 3.- Between 1720 and 2015 AD there were alternating periods during which land plants or aquatic macrophytes predominated, probably linked to anthropogenic activities.

Key-words: Amino acid racemization, ostracodes, biomarkers, Holocene, Villaviciosa estuary.

RESUMEN

Se han reconstruido las condiciones paleoambientales de la zona de la ría de Villaviciosa de los últimos 600 años, a partir de los biomarcadores (alcanos y ácidos alcanolicos) presentes en el sedimento. El método de racemización de aminoácidos en ostrácodos ha permitido determinar el inicio de la sedimentación en la ensenada de Selorio, en la ría de Villaviciosa, que comenzó en 1400. La preservación de la materia orgánica es buena, aunque se observa una actividad microbiana importante. A partir de los alcanos se han establecido tres episodios: 1.- Entre 1400 y 1580 predominó el aporte de vegetación terrestre, 2.- Entre 1580 y 1720 hubo una mayor abundancia de macrofitas acuáticas, coincidiendo con la Pequeña Edad del Hielo, 3.- Entre 1720 y 2015, hubo una alternancia de aportes terrestres y de macrofitas acuáticas, posiblemente ligados a la acción antrópica.

Palabras clave: racemización de aminoácidos, ostrácodos, biomarcadores, Holoceno, ría Villaviciosa.

Geogaceta, 60 (2016), 59-62
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 20 de enero de 2016
Revisión: 20 de abril de 2016
Aceptación: 20 de Mayo de 2016

Introducción

Los biomarcadores presentes en sedimentos proporcionan información acerca del ambiente deposicional, la vegetación y las características hidrológicas del medio. Son "moléculas fósiles" compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos derivadas de lo que en un tiempo fueron organismos vivos.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la materia orgánica del registro de la ría de Villaviciosa para, a partir de distintos índices que se pueden establecer usando los biomarcadores, determinar las características paleoambientales que predominaron durante los últimos 600 años.

Para la obtención de una escala cronológica se empleó el método de racemización de

aminoácidos en ostrácodos, que ha demostrado ser una técnica fiable y relativamente barata en comparación con los métodos radiométricos (Murray-Wallace, 1995; Wehmiller, 1995; Torres *et al.*, 2000), siendo válida en una amplia escala temporal, tanto para determinaciones forenses (Ohtani y Yamamoto, 1991), como del Holoceno (Ortiz *et al.*, 2015) o Pleistoceno inferior (Ortiz *et al.*, 2004).

Entre los posibles biomarcadores, se seleccionaron los alcanos. El predominio de las cadenas de *n*-alcanos indica el origen de la materia orgánica, pudiendo diferenciar tres grupos (Cranwell, 1987): plantas superiores terrestres, con predominio de cadenas con más de 27 átomos de carbono; macrofitas acuáticas, con cadenas comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono; plantas inferiores (algas y

microorganismos), con predominio de cadenas con menos de 21 átomos de carbono.

También se emplearon los ácidos alcanolicos, que son más susceptibles de sufrir degradación, por lo que se emplean tanto para determinar el origen de la materia orgánica como para evaluar su preservación.

Metodología

Para llevar a cabo el estudio, se perforó un sondeo en la zona de la Ensenada de Selorio (Fig. 1), obteniéndose un testigo realizado con una sonda cobra a percusión de 1,90 m. Previamente a la elección de este sitio, se perforaron pequeños sondeos desde la localidad de Villaviciosa (Asturias) y a lo largo de toda la ría. Se consideró el

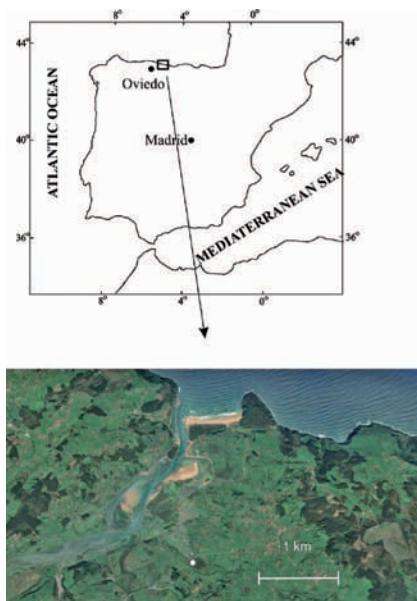


Fig. 1.- Localización del sondeo de Villaviciosa en la ensenada de Selorio.

Fig. 1.- Geographical setting of Villaviciosa core in Selorio bay.

sitio elegido como el más adecuado ya que presentaba material de grano fino como consecuencia de condiciones de baja energía al estar alejado de la corriente principal y solamente afectado por las mareas.

La ensenada de Selorio (Fig. 1) se ubica en la margen derecha de la ría de Villaviciosa, a unos 2,5 km de la bocana desarrollada a favor de la desembocadura del arroyo Fumpalain, en la que se genera una estrecho entrante estuarino, con orientación NW-SE, de algo más de 1 km de longitud.

El registro consta de 190 cm de limos y limos arenosos con alguna intercalación de gravas y numerosos niveles con moluscos (Fig. 2). Se tomaron muestras cada 2 cm para la extracción y análisis de biomarcadores, resultando un total de 93 muestras. Para datación se seleccionaron muestras de ostrácodos de 7 niveles.

Datación por racemización de aminoácidos

De los 7 niveles seleccionados, únicamente los situados a las siguientes profundidades resultaron favorables: 50 cm (1 muestra de ostrácodos), 96 cm (5 muestras), 140 cm (2 muestras) y 170 cm (1 muestra).

Todas las muestras estaban constituidas por valvas de la especie *Cyprideis torosa* (Jones). Dado que la racemización depende del género y especie (Murray-Wallace, 1995), se debe trabajar preferentemente

con muestras de la misma especie o, al menos, del mismo género.

Los ostrácodos se limpiaron en agua en un baño de ultrasonidos y se seleccionaron empleando una lupa binocular Wild. Las muestras fueron preparadas y analizadas en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular de la E.T.S.I. Minas de Madrid de acuerdo con el protocolo y método de Kaufman y Manley (1998). El análisis se realizó en un cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC-1100) con detector de fluorescencia y columna hypersil BDS C18.

Análisis de biomarcadores

Se tomaron muestras de 5 gramos. La fracción lipídica se extrajo en un equipo de extracción sólida Dionex ASE-200 empleando diclorometano y metanol en proporción 2:1 a una temperatura de 175 °C y una presión de 1500 psi.

Las muestras se derivatizaron con 0,1 ml de metanol y 0,025 ml de una solución de trimetilsilildiazometano 2 M en hexano. Posteriormente, los extractos se analizaron por cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MS) añadiendo como patrón interno 1 µg/ml de decafluorobifenilo. Se empleó corriente de helio y una columna HP-5MS.

Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* (Fig. 3).

Resultados y discusión

Datación

Las relaciones D/L (dextrógiro/ levógiro) del ácido aspártico de los ostrácodos de los niveles estudiados junto con las dataciones se encuentran en la Tabla 1. Para el cálculo de edad se empleó el algoritmo establecido

por Ortiz *et al.* (2015) para muestras del Holoceno: edad = 17,74 D/L Asp – 0,90. Aunque se identificaron diversos aminoácidos, solamente se empleó el ácido aspártico por ser el que racemiza más rápido.

En algunos casos, no se pudo calcular la edad de los niveles (50 cm y 140 cm) ya que la relación L-Ser/L-Asp fue superior a 0,80, siendo indicativo de contaminación por aminoácidos recientes.

Biomarcadores

La cadena predominante de alcanos en las muestras recogidas en el registro de la marisma de Villaviciosa permite diferenciar tres unidades (A-C) de acuerdo a su origen (Fig. 2).

La cadena predominante alterna entre los valores de 25 y 31 átomos de carbono aunque hay tres muestras en las que el alcano predominante es el 29 (3-4 cm, 142-144 cm, 146-148 cm).

El predominio de alcanos con 29 y 31 átomos de carbono indica un aporte mayoritario de vegetación terrestre mientras el C₂₅ indica predominio de macrofitas acuáticas.

Unidad A. Desde la base (190 cm) hasta 140 cm (años 1400-1580) existe un claro predominio del alcano con 31 átomos de carbono, salvo en dos niveles en los que predomina el alcano con 29 átomos de carbono, lo que indica un aporte mayoritario de plantas terrestres sobre macrofitas o algas.

Unidad B. Entre 140 cm y 84 cm (1580-1720), predominan alcanos con 25 átomos de carbono, aunque existen niveles en los que abunda el alcano C₃₁. En este periodo predominarían los aportes de macrofitas acuáticas.

Unidad C. Desde los 94 cm de profundidad hasta la superficie (1720-2015) observamos una alternancia de cadenas de 25

Nivel	D/L Asp	L-Ser/L Asp	Edad (AD)	n
50 cm	0,079	1,89	(*)	1
96 cm	0,089 ± 0,008	0,39	1771±33	5
140 cm	0,115 ± 0,004	1,10	(*)	2
170 cm	0,093	0,52	1468	1

Tabla I.- Valores medios de racemización del ácido aspártico obtenidos en las muestras de ostrácodos del sondeo de Villaviciosa y edad de cada nivel. (*) Niveles en los que no se ha podido determinar la edad por presentar contaminación por aminoácidos actuales.

Table I.- Mean aspartic acid racemization values of the ostracode samples from the Villaviciosa core and age of each level. (*) Levels in which the age was not calculated due to contamination by recent amino acids.

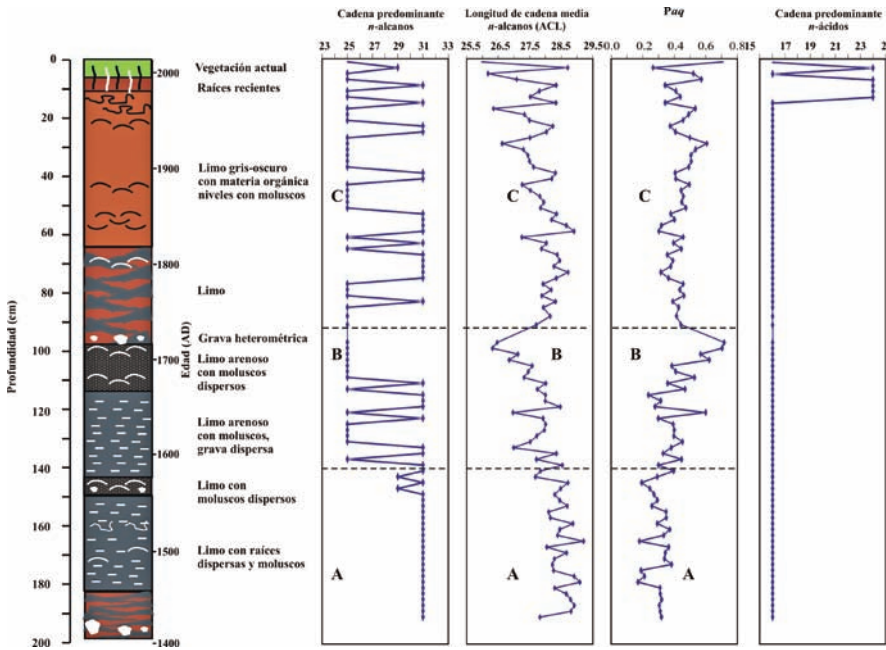


Fig. 2.- Estratigrafía y cronología del sondeo y perfiles con el número de carbonos del alcano predominante, longitud de cadena media de alcanos (ACL), índice Paq y Número de carbonos del ácido alcanoico predominante en el sondeo de Villaviciosa.

Fig. 2.- Stratigraphy and chronology of the core and profiles of n-alkane predominant carbon number, average chain length (ACL), Paq index, and predominant n-alkanoic acid carbon number.

y 31 átomos de carbono, por lo que se deduce un aporte mixto de plantas terrestres y macrofitas acuáticas.

El índice ACL (*Average Chain Length*) ayuda a discriminar mejor entre el predominio de n-alcános de alto y bajo peso molecular expresando la media de la longitud de cadena como (Pancost *et al.*, 2002).

$$\frac{[(C_i \times i + C_{i+1} \times (i + 1) + C_{i+2} \times (i + 2) + \dots + C_n \times n)]}{(\sum C_{n+1} + C_{n+2} + \dots + C_n)}$$

con i=13, n=33].

Como se observa en el perfil (Fig. 2) aparecen variaciones en la longitud media de la cadena. Los valores obtenidos tienen un mínimo en superficie con una longitud de 25,97 y un máximo a una profundidad de 164 cm con un valor de 29,21.

Quizá el ACL proporcione una información más precisa sobre el origen de la materia orgánica ya que se toma en consideración la distribución de todos los alcanos presentes en las muestras. No obstante, las oscilaciones tienen una buena correspondencia con las de la cadena predominante.

De hecho en la unidad A (1400-1580), los valores del índice ACL son los más altos, coincidiendo con una predominancia de alcanos de alto peso molecular, indicando un aporte mayoritario de plantas terrestres.

En la unidad B (1580-1720) los valores del ACL descienden coincidiendo con la pre-

dominancia del alcano con 25 átomos de carbono. Los valores más bajos aparecen en la zona superior de esta unidad indicando condiciones con mayor aporte de macrofitas acuáticas.

La unidad C (1720-2015) muestra una variabilidad importante del ACL, fundamentalmente en la parte superior.

Ficken *et al.* (1998) proponen el índice

Paq como un sistema de aproximación a la valoración de los aportes de los tipos de macrofitas al sedimento que mide la abundancia relativa de las cadenas de 23 y 25 carbonos, características de macrofitas flotantes y subacuáticas, frente a las cadenas de 29 y 31, características de plantas terrestres: $Paq = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$. Ficken *et al.* (1998) definen tres intervalos que diferencian el origen de la materia orgánica: inferiores a 0,1 (plantas terrestres), 0,1-0,4 (macrofitas emergentes) y 0,4-1 (macrofitas subacuáticas y flotantes).

Los valores del índice Paq en la marisma de Villaviciosa (Fig. 2) varían entre un mínimo de 0,169 a una profundidad de 178 cm y un máximo de 0,717 a una profundidad de 96 cm.

En cualquier caso, el índice Paq supera el valor 0,1 en todo el registro, estando los valores comprendidos entre 0,1 y 0,6, indicando un aporte significativo de macrofitas acuáticas.

No obstante, se distinguen las mismas tres unidades identificadas con la cadena predominante de alcanos y ACL: 1.- En la unidad inferior (1400-1550) el valor medio del índice Paq es más bajo, estando en el orden de 0,3, indicando un aporte de vegetación terrestre más significativo que en las unidades superiores; 2.- La unidad intermedia (1550-1720) es la que muestra unos valores más altos (0,5), indicando un mayor aporte de macrofitas acuáticas; 3.- La uni-

Abundancia

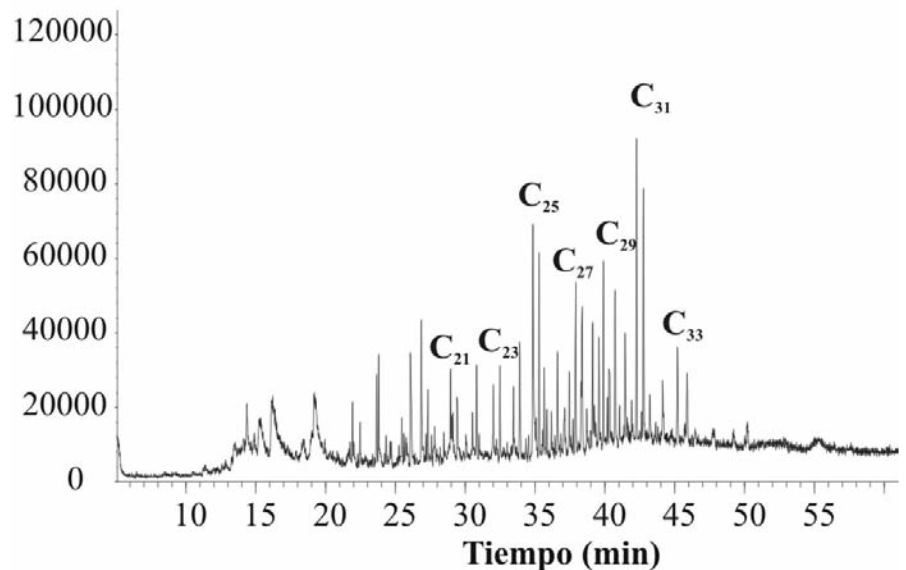


Fig. 3.- Ejemplo de cromatograma de alcanos correspondiente a la muestra de 20 cm.

Fig. 3.- Alkane chromatogram of sample at 20 cm.

dad superior (1720-2015) tiene valores medios en torno a 0,4.

Al igual que los hidrocarburos alifáticos, los ácidos n-alcanoicos en depósitos sedimentarios proceden de materia orgánica derivada de plantas y microorganismos.

Las cadenas largas de ácidos n-alcanoicos (C_{24} a C_{30}) son los principales componentes de las ceras de plantas terrestres (Eglinton y Calvin, 1967; Rieley *et al.*, 1991) mientras que algas y bacterias maximizan en cadenas cortas, del C_{12} a C_{18} (Eglinton y Calvin, 1967; Cranwell *et al.*, 1987).

En algunos casos, C_{16} y C_{18} son predominantes, lo que debería indicar un origen principalmente algal. No obstante, la síntesis microbiana de ácidos grasos saturados de materia orgánica primaria produce un enriquecimiento en componentes de cadena corta (Kawamura *et al.*, 1987). La falta de correspondencia entre las cadenas predominantes de alcanos (C_{25} a C_{31}) y de ácidos alcanoicos (C_{16}), sugiere degradación por la actividad microbiana durante la diagénesis temprana, que puede modificar la distribución original de los ácidos alcanoicos.

No obstante, se pueden diferenciar dos zonas (Fig. 2). Prácticamente, a lo largo de todo el sondeo (200-14 cm) predominan los ácidos de cadena corta (C_{16}) existiendo una falta de correspondencia con los alcanos predominantes (C_{25} , C_{29} o C_{31}). Además, se observa una distribución bimodal de los ácidos alcanoicos, lo que estaría ligado a una degradación microbiana de los ácidos de cadena larga, favoreciendo el enriquecimiento de los de bajo peso molecular (Kawamura *et al.*, 1987). En la parte superior del registro (14-0 cm), en cambio, predominan los ácidos de 24 átomos de carbono, con dos muestras en las que el C_{16} es mayoritario. No obstante, también muestran una distribución bimodal, indicando que no ha transcurrido el tiempo suficiente como para que se produzca una degradación microbiana tan marcada como en el resto del registro.

Cabe mencionar que aunque existe una contribución de plantas terrestres al contenido de los alcanos de alto peso molecular, si la actividad bacteriana es importante,

también puede producir un predominio de C_{27} , C_{29} , y C_{31} (Johnson y Calder, 1973; Raynaud *et al.*, 1989; Permanyer *et al.*, 1994, 2013).

Conclusiones

El método de racemización de aminoácidos ha permitido determinar el inicio de la sedimentación en la ensenada de Selorio, en la ría de Villaviciosa, que comenzó en 1400.

El estudio de los biomarcadores presentes en el sedimento de la ría de Villaviciosa (Asturias) ha permitido la reconstrucción de las condiciones ambientales desde 1400 hasta nuestros días. Principalmente se han empleado alcanos y ácidos alcanoicos, con los que se han calculado distintos índices. La preservación de la materia orgánica es buena, aunque se observan los efectos de una actividad microbiana importante, principalmente a partir del estudio de ácidos alcanoicos: predominan los ácidos de cadenas cortas ya que se ha producido la fragmentación de ácidos grasos de cadenas largas, salvo en los 14 cm superiores.

A partir de los alcanos se han establecido tres unidades en las que se han reconstruido las condiciones ambientales:

1. Entre 1400 y 1550 predominó el aporte de vegetación terrestre, debido a que posiblemente fue una zona restringida.
2. Entre 1550 y 1720 hubo una mayor abundancia de macrofitas acuáticas, coincidiendo con la Pequeña Edad del Hielo
3. Entre 1720 y 2015, hubo una alternancia de aportes terrestres y de macrofitas acuáticas, posiblemente ligados a la acción antrópica. De hecho se construyó un molino de mareas con una represa en la ensenada de Selorio que estuvo en funcionamiento hasta 1955. Asimismo, se construyó un puente que deja una zona protegida en dicha ensenada.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por los Proyectos del Plan Nacional CGL2013-46458-C1-1-R y CGL2013-46458-C2-2-R.

Referencias

- Cranwell, P.A., Eglinton, G. y Robinson, N. (1987). *Organic Geochemistry* 11, 513–527.
- Eglinton, G. y Calvin, M. (1967). *Scientific American* 216, 32–43.
- Ficken, K.J., Barber, K.E. y Eglinton, G. (1998). *Organic Geochemistry* 28, 217–237.
- Johnson, R.W. y Calder, J.A. (1973). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1943-1955.
- Kaufman, D.S. y Manley, W.F. (1998). *Quaternary Geochronology* 17, 987-1000.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R. y Ogura, K. (1987). *Organic Geochemistry* 11, 251–264.
- Murray-Wallace C.V. (1995). *Quaternary International* 26, 69-86.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Llamas, F.J., Soler, V. y Delgado, J. (2004). *Quaternary Science Reviews* 23, 717-730.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Ramallo, S.F. y Ros, M. (2015). *Geogaceta* 58, 63–66.
- Ohtani, S. y Yamamoto, K. (1991). *Journal of Forensic Science* 36, 792-800.
- Permanyer, A., Baranger, R. y Lugardon, B. (1994). *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine* 18, 135-149.
- Permanyer, A., Marín, P. y Gibert, L. (2013). *AAPG European Regional Conference, Barcelona*, artículo 90161.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M. y Eglinton, G. (1991). *Organic Geochemistry* 17, 901–912.
- Raynaud, J.F., Lugardon, B. y Lacrampe-Couloume, G. (1989). *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine* 13, 1-21.
- Torres, T., Llamas, J., Canoira, L., Coello, F.J., García-Alonso, P. y Ortiz, J.E. (2000). En: *Perspectives in Amino Acids and Protein Geochemistry* (G.A. Goodfriend, M.J. Collins, M.L. Fogel, S.A. Macko y J.F. Wehmler, Eds.). Oxford University Press, New York, 263-278.
- Wehmler, J.F. (1995). En: *Skeletal Biomineralization* (J.G. Carter, Ed.). Van Nostrand New York, 536-608.