

# Geoquímica de Elementos Traza y Tierras Raras en Sedimentos Marinos del Margen Marroquí del Golfo de Cádiz

/ M. PILAR MATA (1), NIEVES LÓPEZ-GONZÁLEZ (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas 23, 28070 Madrid

(2) Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Málaga, Puerto Pesquero s/n, 29640 Fuengirola, Málaga.

## INTRODUCCIÓN

El origen de los sedimentos en la plataforma y el talud continental está principalmente controlado por los aportes detríticos continentales de procedencia fluvial y eólica, la producción biogénica y, en menor grado, por la formación de minerales autigénicos. En el caso del Golfo de Cádiz, existe una cuarta fuente derivada de la expulsión de fluidos y sedimentos procedentes de unidades infrayacentes. La variabilidad espacial y la coincidencia de procesos como la expulsión de fango con fluidos, sedimentación reciente, inestabilidad sedimentaria, erosión de unidades aflorantes y sedimentación contornítica, complica la interpretación y caracterización de las unidades sedimentarias superficiales.

La geoquímica de elementos traza y tierras raras (REE) se ha usado como indicador del origen de los sedimentos (terrígeno vs biogénico), para identificar la influencia de los procesos diagenéticos y los cambios en las condiciones ambientales, sobre todo para detectar eventos anóxicos a lo largo de la historia de la Tierra (Pattan et al., 2005). El agua de mar se caracteriza por presentar una concentración muy baja de REE (1-100 pmol kg<sup>-1</sup>) con un patrón ligeramente enriquecido en REE pesadas, una marcada anomalía negativa de Ce, un enriquecimiento relativo en La y una ligera anomalía positiva de Gd. Las únicas REE sensibles a los cambios en las condiciones redox son el Ce y el Eu, por lo que el estudio de sus anomalías puede informar acerca de cambios en las condiciones de oxigenación del medio (Frimmel, 2009). Así, el patrón de fraccionamiento de REE presente en aguas marinas oxigenadas quedaría registrado bien en la formación de carbonatos biogénicos o de óxidos de Fe

y Mn, que adquirirán una anomalía de Ce negativa al precipitar en equilibrio con el agua de mar.

En este trabajo se presentan los primeros datos de composición química de elementos mayores, traza y tierras raras en sedimentos relacionados con volcanes de fango a partir de 4 testigos de gravedad situados en el talud del margen continental Marroquí del Golfo de Cádiz. El objetivo es realizar un estudio comparativo a partir de su signature geoquímica, para poder caracterizar las diferentes fuentes y procesos que afectan tanto al fondo marino como a los aportes profundos, en base a las posibles anomalías, concentraciones y patrones de fraccionamiento. El establecer los rasgos o patrones composicionales de los sedimentos, permitirá identificar y caracterizar la componente hemipelágica y la componente terrígena profunda, y por tanto el origen de unidades presentes en los testigos, no descritas hasta el momento, que probablemente están constituidas por mezclas de las anteriores, con el fin de establecer el significado sedimentológico de cada una de ellas.

## ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza en la zona sureste del Golfo de Cádiz, en el dominio Bético-Rifeño, donde se han descrito recientemente nuevos volcanes de fango (León et al. 2012). Los testigos de gravedad fueron tomados durante la campaña MVSEIS/08 a bordo del BIO Hespérides en los volcanes de fango Maimónides (TG-7), Almanzor (TG-8) y Madrid (TG-10, TG-11).

## MÉTODOS

Se han analizado 68 muestras en los laboratorios Acme (Acme Analytical Laboratories Ltd., Canadá). La extracción

química se ha realizado a partir de una mezcla de 4 ácidos con diferente capacidad de extracción: fluorhídrico, perclórico, nítrico y clorhídrico. La determinación del contenido en elementos mayores, traza y REE se ha realizado mediante espectrometría óptica (ICP-OES) y de masas (ICP-MS), en función de los límites de detección para cada elemento. Los valores de concentración de REE se han normalizado respecto al NASC (North American Shale Composite, Haskin et al., 1968). Los fraccionamientos se indican como  $La_N/Yb_N$ , siendo  $(La_{muestra}/La_{NASC}) / (Yb_{muestra}/Yb_{NASC})$ ; del mismo modo se han calculado las anomalías de Eu y Ce, como:  $Eu/Eu^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$  y  $Ce/Ce^* = Ce_N/(0,5La_N + 0,5Pr_N)$ .

## RESULTADOS

Los datos previos de mineralogía en estas muestras (Martín-Puertas et al., 2007) indican que la brecha fangosa está compuesta principalmente por filosilicatos y escasos carbonatos, mientras que en los hemipelágicos el componente biogénico carbonatado constituye la fracción dominante.

	TG7	BF-TG8	BF-TG10	BF-TG11	UI-TG10	UI-TG11
La	18,2	32,4	37,6	37,8	25,8	32,2
Y	12,5	18,3	19,6	20,3	14,9	18,1
Mo	0,4	3,2	5,0	1,4	6,4	1,2
U	2,2	2,3	3,7	2,9	5,3	1,7
Ni	28,0	38,3	50,8	52,2	35,5	37,6
Co	11,4	16,1	16,4	19,5	12,2	15,2
Th	4,4	8,2	9,9	9,7	6,6	8,4
Fe	1,8	4,4	4,0	4,3	2,7	3,5
Ca	24,7	2,6	4,9	1,6	13,9	9,4
Al	3,9	8,1	7,7	7,8	5,9	7,0

Tabla 1. Concentración de elementos mayores (%) y traza (ppm) en los sedimentos estudiados. BF: brecha fangosa, UI: unidades intercaladas en la brecha fangosa.

**palabras clave:** Tierras raras, Volcanes de fango.

**key words:** Rare Earth Elements, Mud volcanoes.

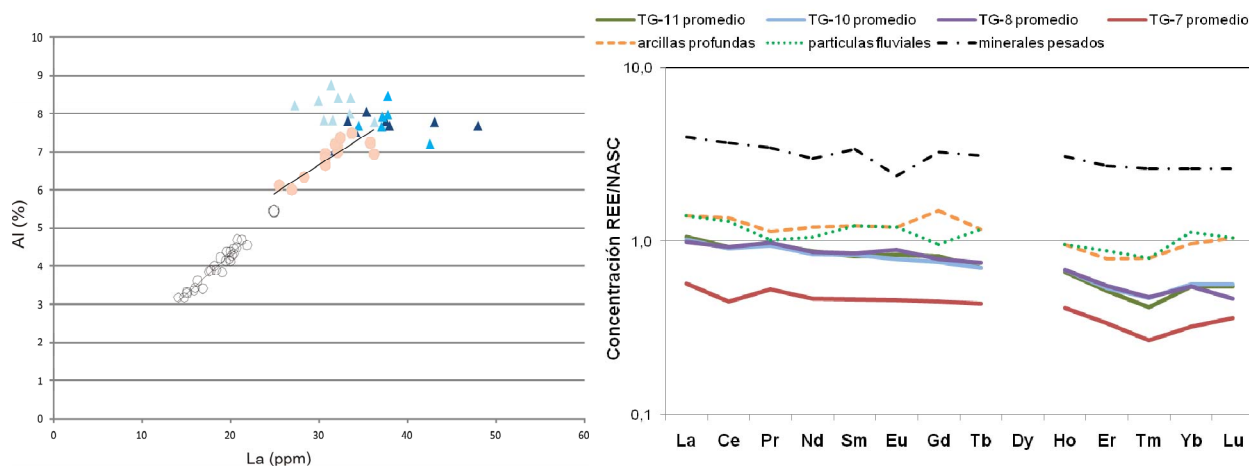


fig. 1 A) Correlación entre el Al (%) y el La (ppm) para muestras del TG7 (círculos), unidades intercaladas en la brecha fangosa (círculos sólidos) y brecha fangosa de los volcanes de fango (triángulos). B) Patrones de fraccionamiento de REE normalizados respecto al NASC en los sedimentos hemipelágicos y en la brecha fangosa de los volcanes de fango estudiados. Por comparación, también se han representado arcillas profundas, partículas fluviales y minerales pesados)

Esta composición está corroborada por las concentraciones de Ca, Al, Fe y algunos elementos traza ligados a los filosilicatos (Tabla 1).

Los sedimentos del volcán de fango Maimónides (TG-7), presentan los valores más bajos de concentración de REE (81,7 ppm), ya que están constituidos, principalmente, por arena fangosa a fango arenoso carbonatado. En los patrones de fraccionamiento normalizados respecto al NASC, se observa un enriquecimiento relativo de REE ligeras y medias. El contenido en La frente a Al (Fig. 1), muestra una perfecta correlación lineal ( $r^2=0,94$ ), que se puede interpretar como acumulación de REE ligeras en la fracción fina de estos sedimentos, ricos en aluminosilicatos. En el sondeo TG7, se observa una ligera anomalía negativa en Ce ( $< 1$ ) a lo largo de todo el testigo, tanto más marcada cuanto mayor es el contenido en Ca. La falta de correlación de este valor con otros indicadores de episodios oxidantes (óxidos de Fe y/o Mn) implica la presencia de carbonatos biogénicos en equilibrio con el agua de mar.

La composición de la brecha fangosa de los volcanes Almanzor (TG-8) y Madrid (TG-10, TG-11), así como las unidades intercaladas entre ella (U), muestran patrones de REE enriquecidos en ligeras y medias respecto de pesadas. La concentración de REE tiene un valor promedio de 156,6 ppm. Los patrones de fraccionamiento muestran ligeras diferencias entre los dos volcanes y algunas similitudes con los patrones de arcillas profundas y minerales pesados para el volcán Madrid. Para la brecha fangosa, la correlación entre el Al y el

La, es mucho más baja, indicando que además de los filosilicatos, existen otros portadores de tierras raras en estos sedimentos. La anomalía de Ce es ligeramente positiva con, un valor promedio de 1,09, indicador en este caso clara presencia de aportes terrígenos. La anomalía de Eu no presenta diferencias apreciables en los 4 sondeos, y aunque los valores máximos (1,25) se encuentran en la brecha fangosa, no se observa una clara relación con indicadores de ambientes reductores como las relaciones Mo/Al, U/Th.

### CONCLUSIONES

Aunque estos sondeos fueron tomados en los edificios de volcanes de fango, la composición química revela que parte de ellos no están compuestos por brecha fangosa, sino por sedimento hemipelágico (TG7) o por unidades que representan mezclas entre ambos (Volcán Madrid), con la presencia de componentes terrígenos profundos y biogénicos superficiales, lo que pone de manifiesto la complejidad sedimentológica y espacial de estos sistemas. En el caso de los testigos estudiados, la correlación de la anomalía de Ce con el % en Ca, puede servir de trazador de la presencia de carbonato biogénico frente a otros posibles tipos de carbonatos autígenicos producidos por la oxidación anaerobia de metano presentes en estos ambientes (Birgel et al., 2011).

### AGRADECIMIENTOS

Proyecto MVSEIS MOUNDFORCE ESF-

CYCIT REN2002-11668-E/MAR, RNM-3581 "CADHYS", INDEMARES / CHICA (LIFE 07/NAT/E/000732) y grupo RNM-328 de la Junta de Andalucía.

### REFERENCIAS

Birgel, D., Feng, D., Roberts, H.H. y Peckman, J. (2011): Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico. *Chem. Geol.*, **285**, 82-96.

Frimmel, H.E. (2009): Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.* **258**, 338-353.

Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wildman, T.R. (1968): Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. in: *Origin and Distribution of the Elements*, Ahrens, L.H. (Ed.) Pergamon, New York, 889-912.

León, R., Somoza, L., Medialdea, T., Vázquez, J.T., González, F.J., López-González, N., Casas, D., Mata, M.P., Fernández-Puga, M.C., Giménez-Moreno, C.J., Díaz-del-Río, V. (2012): New discoveries of mud volcanoes on the Moroccan Atlantic continental margin (Gulf of Cádiz): morpho-structural characterization. *Geo-Marine Letters* (en prensa). DOI:10.1007/s00367-012-0275-1

Martín-Puertas, C. Mata, M.P., Fernández-Puga, M.C., Díaz Del Río, V., Vázquez, J.T., Somoza, L. (2007): A comparative mineralogical study of gas related sediments of the Gulf of Cádiz. *Geomarine Letters* **27**, 223-235.

Pattan, J.N., Pearce, N.J.G., Mislankar, P.G. (2005): Constraints in using Cerium anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin *Chem. Geol.* **221**, 260-278.