

Caracterización geoquímica de las capas ricas en materia orgánica registradas durante el estadio isotópico marino 7 en el Mar de Alborán (Mediterráneo occidental)

Geochemical characterization of the organic rich layers recorded during marine isotope stage 7 in the Alboran Sea (Western Mediterranean)

B. Gonzalez-Mora y F. J. Sierro

Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n. 37008 Salamanca. mora@usal.es.

ABSTRACT

Samples from the Alboran Sea (Western Mediterranean) were studied in order to characterise the organic rich layers recorded during marine isotope stage 7 from a geochemical point of view. X ray fluorescence measurements were carried out at a 1cm-resolution and variations in terrigenous and biogenic elements were observed during the whole studied interval (245-190 kyr), suggesting more carbonate production during warmer periods, and more arrival of terrigenous material during lower-sea level substages. Organic rich layers were characterized by high biogenic barium and low Si/Al, which can be interpreted as increasing surface productivity or better preservation of the organic material, and more river discharge due to more abundant precipitations.

Key words: *Geochemistry, barium, organic rich layers, marine isotope stage 7, Alboran Sea.*

*Geogaceta, 43 (2007), 111-114
ISSN: 0213683X*

Introducción

El Mar de Alborán es una cuenca mediterránea con gran influencia atlántica debido a su conexión directa con el Océano Atlántico a través del Estrecho de Gibraltar (Fig. 1). Además, esta cuenca posee la mayor acumulación de depósitos neógenos y cuaternarios de todo el Mediterráneo occidental (Comas *et al.*, 1996), lo que la hace idónea para la realización de estudios de alta resolución. En esta cuenca se distribuyen verticalmente tres masas de agua cuyo patrón de circulación está fuertemente controlado por el intercambio de aguas que tiene lugar en el Estrecho de Gibraltar. Los 220 metros más superficiales están constituidos por el Agua Atlántica Modificada, que fluye hacia el este (Millot, 1999); entre los 220 y los 1100 m se encuentran las aguas intermedias mediterráneas que fluyen hacia el Atlántico, constituidas principalmente por una masa de agua formada en la cuenca Levantina (Mediterráneo Oriental); y por debajo de los 1100 m, se encuentra el Agua Profunda del Mediterráneo Occidental, formada en el Golfo de León.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios en los que, a través de los rasgos geoquímicos que caracterizan a determinados eventos o situaciones oceanográficas, se pretende llegar a las causas que originaron dichos eventos o situaciones. Éste es el caso de los sapropeles, en el Mediterráneo oriental, y las capas ricas en materia orgánica, en el occidental. Los sapropeles son sedimentos con alto contenido en materia orgánica que se formaron en el Mediterráneo oriental durante los máximos de insolación del Hemisferio Norte, en momentos en los que la oxigenación del fondo de la cuenca era baja (p. e. Rohling, 1994; Cramp y O'Sullivan, 1999). Como origen de la formación de estos sedimentos se ha apuntado a aumentos en la productividad superficial o a la estratificación de la columna de agua, aunque en los últimos años parece que la teoría más aceptada combina ambos procesos. En 1996 se descubrieron en el Mediterráneo occidental sedimentos similares a los sapropeles (Comas *et al.*, 1996), pero con menor contenido en materia orgánica, que fueron denominados capas ricas en materia orgánica (*organic rich layers*, ORL) cuyo

proceso de formación tampoco está claro, aunque también coinciden con máximos de insolación en el Hemisferio Norte.

Con este trabajo se pretende ampliar el conocimiento que se tenía hasta este momento sobre la señal geoquímica y el origen de las capas ricas en materia orgánica registradas en el Mar de Alborán (Mediterráneo occidental) durante el estadio isotópico 7.

Material y métodos

El testigo estudiado en este trabajo es el ODP977 (Fig. 1), recogido en la parte oriental del Mar de Alborán en 1996 por la campaña 161 del Ocean Drilling Program (36° 01.907'N, 1° 57.319'W) a una profundidad de 1984 m (Comas *et al.*, 1996). El tramo estudiado se encuentra entre el metro 33 y el 40 (los resultados de los metros anteriores han sido publicados por Perez-Folgado *et al.*, 2004). El sedimento consiste en una facies hemipelágica de mar abierto con ligera a moderada bioturbación y alto contenido en nanofósiles.

En el tramo estudiado se han descrito tres capas ricas en materia orgánica, con

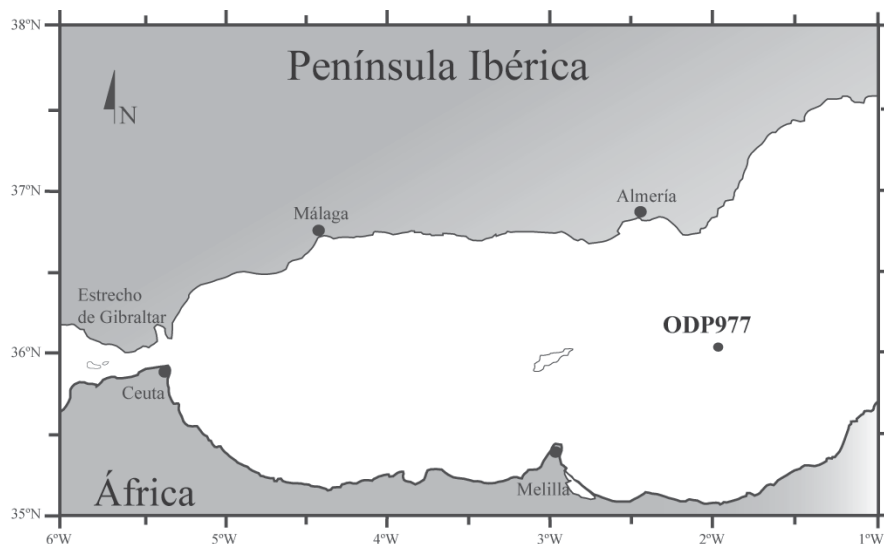


Fig. 1.- Situación del testigo ODP977 en el Mar de Alborán (Mediterráneo occidental).

Fig. 1.- Location of core ODP977 in the Alboran Sea (Western Mediterranean).

un contenido en carbono orgánico total (TOC) entre 0,91 y 1,26% (Comas *et al.*, 1996); siendo el TOC medio del testigo de 0,55%.

Se han realizado análisis de fluorescencia de rayos X en el testigo con una resolución de 1 cm, utilizando el escáner de testigos de las instalaciones de MARUM (Universidad de Bremen), que permite analizar los testigos seccionados a la mitad sin necesidad de alterar el sedimento. Los elementos medidos son Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Ag, Sn, Te y Ba. Para separar el bario biogénico del terrígeno se ha utilizado la ecuación de Berger *et al.* (1989): $Ba_{exceso} = B_{medido} - Al_{medido} * (Ba/Aldetrítico)$, donde $Ba/Aldetrítico$ es la relación Ba/Al del material terrígeno, que tiene un valor de 0,0033 en el Mar de Alborán (Sanchez-Vidal *et al.*, 2005); y Ba_{exceso} se puede considerar como la cantidad de bario biogénico presente en el sedimento, aunque puede que haya cierto error debido a la posible remobilización diagenética del bario.

El modelo de edad utilizado es el de Martrat *et al.* (2004), basado en la correlación entre el registro del $\delta 18O$ de *Globigerina bulloides* de este testigo (ODP977) y la curva SPECMAP *stacked* de Martinson *et al.* (1987). Según este modelo de edad, el intervalo estudiado en este trabajo comprende los últimos 245-190 ka.

Las temperaturas del agua superficial utilizadas en este trabajo han sido publicadas por Martrat *et al.* (2004) y están basadas en las alquenonas (Uk'37). La curva isotópica de *Globigerina bulloides* también ha sido previamente publicada por Martrat *et al.* (2004).

Resultados

Los elementos analizados se pueden dividir en diferentes grupos atendiendo a su origen. Por un lado, los elementos fundamentalmente biogénicos, como el calcio y el estroncio, cuya concentración varía paralelamente a la temperatura superficial (Fig. 2), coincidiendo los aumentos en la temperatura con mayor concentración de estos elementos. En el Mar de Alborán parte del calcio del sedimento es de origen terrígeno, aunque en cantidades poco importantes. Por otra parte, hay un grupo de elementos de origen terrígeno cuyas variaciones en la concentración son opuestas a las del calcio y el estroncio. Dentro de este grupo se encuentran el silicio, el aluminio, el potasio y el titanio, cuyo origen en el Mar de Alborán está relacionado con aportes fluviales y eólicos, estos últimos de menor importancia (Moreno *et al.*, 2005; Sanchez-Vidal *et al.*, 2005). No se encuentra sílice biogénica en estas muestras puesto que no se han preservado ni las diatomeas ni ningún otro organismo silíceo. Las mayores concentraciones de los elementos terrígenos se producen durante los periodos más fríos.

Las concentraciones de hierro y manganeso en el sedimento no tienen relación con la temperatura superficial del agua, sino que presentan un registro caracterizado por aumentos puntuales en su concentración. En el caso del manganeso, su concentración a lo largo de la mayoría del periodo estudiado es muy baja, pero experimenta aumentos muy bien definidos coincidiendo con las capas ricas en materia orgánica. El hierro, presenta un regis-

tro mucho más variable que el manganeso, pero también se caracteriza por aumentos bruscos en su concentración. Finalmente, el bario es un elemento que, en el Mar de Alborán, procede en parte de los aportes terrígenos, y en parte de la materia orgánica (Sanchez-Vidal *et al.*, 2005). Por este motivo deben separarse ambas fracciones con el fin de poder interpretar correctamente los resultados. En este testigo, la concentración del bario biogénico aumenta considerablemente en los periodos más fríos del tramo estudiado y durante la formación de las capas ricas en materia orgánica.

Discusión

Durante el estadio isotópico 7, los sedimentos correspondientes a los subestadios cálidos (7.5, 7.3 y 7.1) se caracterizan por alto contenido en calcio y estroncio (Fig. 2), ambos relacionados con el contenido en carbonato del sedimento, procedente de organismos carbonatados. Los registros de estos dos elementos son paralelos a la temperatura del agua superficial, presentando la misma asimetría en los subestadios 7.5 y 7.3. Esta mayor producción de organismos carbonatados durante periodos de mayor temperatura, probablemente, se debió a la existencia de condiciones óptimas para un gran número de especies.

Por otro lado, durante los subestadios fríos aumenta considerablemente la proporción de elementos terrígenos, a la vez que disminuye la de biogénicos. Es bastante probable que la concentración de elementos terrígenos esté controlada por la llegada de más o menos cantidad de carbonato biogénico al sedimento y la correspondiente dilución que esto produce. Además, esta alternancia entre periodos con mayor y menor concentración de elementos terrígenos podría estar también condicionada por las variaciones del nivel del mar. Cuando el nivel del mar estaba más bajo, durante los subestadios fríos, la cantidad de elementos terrígenos que llegaba al mar, procedentes sobre todo de la descarga de los ríos, sería mayor; mientras con el nivel del mar más alto, la llegada de material terrígeno a la zona profunda de la cuenca sería menor. Puesto que el titanio procede de material siliciclástico y es inerte en las transformaciones diagenéticas, la relación Ti/Ca puede ser interpretada como aporte terrígeno/aporte carbonatado (Bahr *et al.*, 2005). En el tramo estudiado, las variaciones experimentadas por esta relación confirman un mayor aporte de material terrígeno durante los subestadios fríos.

Las capas ricas en materia orgánica descritas por Comas *et al.* (1996) en el tramo estudiado se caracterizan por máximos bien definidos en el contenido en bario biogénico del sedimento, incluso se distingue claramente la ORL11 (242 ka) de la ORL 12 (243 ka), a pesar de su cercanía. Este rasgo es común en sedimentos de este tipo, tanto en el Mediterráneo oriental como en el occidental, y normalmente ha sido asociado a mayor productividad superficial (Wehausen y Brumsack, 1999; Sánchez-Vidal *et al.*, 2005; Jimenez-Espejo *et al.*, 2007; Gallego-Torres *et al.*, 2007). En este caso, no hay indicios suficientes como para determinar que la única causa de este aumento de bario es mayor productividad superficial, por lo que también podría ser una mayor preservación de la materia orgánica debido a una posible estratificación de la columna de agua durante estos periodos, o incluso una combinación de ambos procesos. La disminución en la relación Si/Al en estas capas podría estar indicando mayor llegada de terrígenos procedentes de los ríos (Wehausen y Brumsack, 1999), puede que debido a precipitaciones más abundantes durante los máximos de insolación (Rohling, 1994), lo que habría favorecido la estratificación parcial de la cuenca. Además, durante estos periodos, la concentración de manganeso aumenta considerablemente. Durante la formación de estas capas ricas en materia orgánica, las condiciones del sedimento son reductoras debido al déficit de oxígeno existente. Bajo esas condiciones, minerales como el manganeso y el hierro se disuelven, produciéndose la piritización de los óxidos preexistentes (Dekkers *et al.*, 1994). En el momento en que se produce la reoxigenación del fondo, se oxida la parte más superficial del sedimento, provocando la precipitación de óxidos de hierro y manganeso, aumentando su concentración en el sedimento y marcando el frente de oxidación (Passier y Dekkers, 2002). Por este motivo, durante estos periodos, se registran máximos en la concentración de manganeso y hierro. En el caso del hierro, se observan más aumentos en su concentración, además de los coincidentes con las ORL, ya que es un elemento bastante abundante en el sedimento, puesto que está asociado a la llegada de material terrígeno, tanto transportado por el viento, como por descarga fluvial. Los demás aumentos bruscos registrados en el contenido en hierro del sedimento también son debidos a cambios en las condiciones redox

del medio ocurridas a escala de tiempo milenaria, probablemente causadas por cortos periodos de disoxia y reoxigenación de la cuenca. No se puede afirmar que estos cambios se produjeron a escala de todo el Mediterráneo o a escala más local, puesto que no existen más registros de alta resolución para el mismo periodo en otras zonas del Mediterráneo. El análisis espectral de la relación Fe/Al a lo largo del tramo estudiado revela unas ciclicidades de 21 y 6 ka. Los ciclos de 21 ka se corresponden con los máximos registrados durante las ORL formadas durante los mínimos de precesión; por otro lado, la ciclicidad de 6 ka puede deberse a alguna variación milenaria tipo Dansgaard-Oeschger (Dansgaard *et al.*, 1993), con lo que los máximos de Fe/Al estarían registrando otro tipo de variación cíclica en la oceanografía del Mar de Alborán (y puede que en todo el Mediterráneo), que hasta ahora no se había descrito para este periodo de tiempo.

Más en detalle, la ORL10 (centrada en 195 ka) presenta cambios dentro de la propia capa. Se distingue un primer tramo, desde el principio de la ORL hasta 195 ka, que se caracteriza por valores más altos en las relaciones Ti/Ca y Si/Al, y mayor precipitación de óxidos de hierro. El segundo tramo, a partir de 195 ka, presenta mayor concentración de elementos biogénicos. En cambio, el contenido en bario biogénico del sedimento registra el máximo en el centro de la capa. Si asumimos que el contenido en carbonato biogénico está asociado a mayor productividad de organismos carbonatados, entonces, el bario no estaría registrando únicamente variaciones en la productividad, al menos de organismos carbonatados. Además, durante el primer tramo, las precipitaciones podrían haber sido menores (valores más altos de Si/Al), de forma que el fondo de la cuenca estaría más oxigenado y se produciría precipitación de óxidos de hierro. En cambio, en el segundo tramo, las precipitaciones aumentarían (valores de Si/Al más bajos), habría cierta estratificación en la cuenca y el hierro se reduciría, dando los mínimos observados en la relación Fe/Al.

Conclusiones

A través de la fluorescencia de rayos X, en el testigo estudiado se pueden caracterizar geoquímicamente las diferentes capas ricas en materia orgánica descritas en el Mar de Alborán durante el estadio isotópico 7 (entre 245 y 190 ka).

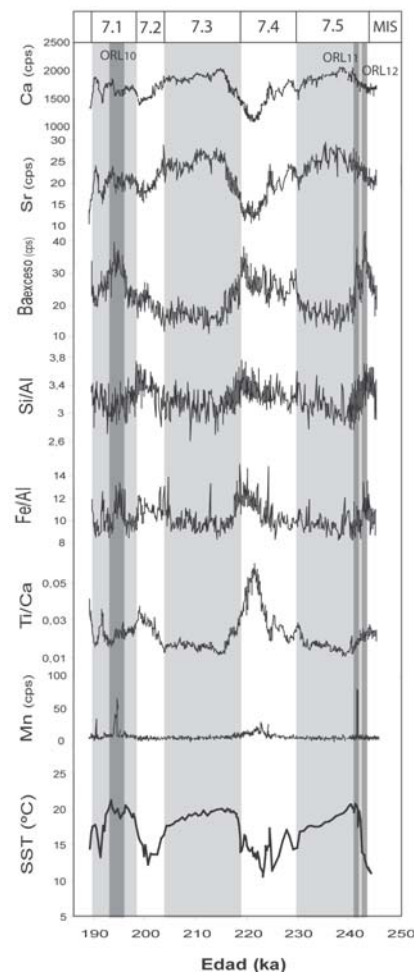


Fig. 2.- Registro de calcio, estroncio, bario-exceso (bario biogénico) y manganeso, relaciones Si/Al, Fe/Al y Ti/Ca, y temperatura del agua superficial basada en alquenonas (Martrat *et al.* 2004). Las barras grises oscuras señalan las capas ricas en materia orgánica; las claras, los subestadios cálidos del estadio isotópico 7.

*Fig. 2.- Record of calcium, strontium, barium excess (biogenic barium), and manganese, Si/Al, Fe/Al and Ti/Ca ratios, and sea surface temperature based on alkenones (Martrat *et al.* 2004). Dark grey bars mark the organic rich layers; light grey bars mark the warm substages of marine isotope stage 7.*

Durante los subestadios isotópicos cálidos parece que hubo mayor producción de organismos carbonatados en esta zona, mientras durante los subestadios fríos se registra un aumento del material terrígeno en el sedimento que pudo deberse al descenso del nivel del mar, que permitió la llegada de más cantidad de sedimento terrígeno al fondo de la cuenca.

Durante la formación de las capas ricas en materia orgánica puede que se produjera estratificación de parte de la columna de agua, debido a un aumento en el aporte de los ríos, probablemente

causado por precipitaciones más abundantes durante los máximos de insolación. El bario biogénico presenta máximos durante estos periodos, pero no hay datos suficientes como para relacionar directamente estos aumentos con mayor productividad superficial, puede que se deban en parte a una mejor preservación de la materia orgánica durante esos periodos.

La capa rica en materia orgánica localizada alrededor de 195 ka, presenta cierta variabilidad interna asociada a cambios oceanográficos en la cuenca. Durante la primera mitad parece que hubo menor aporte fluvial a la cuenca, mientras en la segunda mitad, éste fue mayor, y pudo provocar una estratificación más intensa en la cuenca.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL 2005-00642/BTE y CGL2006-10593 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y SA008C05 de la Junta de Castilla y León; así como por la beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia concedida a Beatriz González Mora (AP20033094). Agradecimientos al *Ocean Drilling*

Program por haber suministrado las muestras.

Referencias

- Bahr, A., Lamy, F., Arz, H., Kuhlmann, H. y Wefer, G. (2005). *Marine Geology*, 214, 309-322.
- Berger, W., Smetacek, V. y Wefer, G. (1989). En: *Productivity in the Oceans: Present and Past* (John Wiley Ed.). Hoboken, 1 – 34.
- Comas, M.C., Zahn, R. y Klaus, A. (1996). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 161. College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Cramp, A. y O'Sullivan, G. (1999). *Marine Geology*, 153, 11-28.
- Dansgaard, W., Johnson, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidbjerg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jouzel, J. y Bond, G. (1993). *Nature*, 364, 218-220.
- Dekkers, M.J., Langereis, C.G., Vriend, S.P., van Santvoort, P.J.M. y de Lange, G.J. (1994). *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85, 155–171.
- Gallego-Torres, D., Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Jiménez-Espejo, F.J. y Ortega-Huertas, M. (2007). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246, 424-439.
- Jimenez-Espejo, F. J., Martínez-Ruiz, F., Sakamoto, T., Iijima, K., Gallego-Torres, D. y Harada, N. (2007). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246, 292-306.
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C. y Shackleton, N. J. (1987). *Quaternary Research*, 27, 1-29.
- Martrat, B., Grimalt, J. O., López-Martínez, C., Cacho, I., Sierro, F. J., Flores, J. A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J. H. y Hodel, D. A. (2004). *Science*, 306, 1762-1765.
- Millot, C. (1999). *Journal of Marine Systems*, 20, 423-442.
- Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Grimalt, J.O., Sánchez-Goni, M.F., Shackleton, N. y Sierro, F.J. (2005). *Quaternary Science Reviews*, 24, 1623-1636.
- Passier, H. F. y Dekkers, M. J. (2002). *Geophysical Journal International*, 150, 230–240. Doi:10.1046/j.1365-246X.2002.01704.x
- Pérez-Folgado, M., Sierro, F. J., Flores, J. A., Grimalt, J. O. y Zahn, R. (2004). *Marine Geology*, 212, 113-131.
- Rohling, E. J. (1994). *Marine Geology*, 122, 1-28.
- Sánchez-Vidal, A., Collier, R., Calafat, A., Fabres, J. y Canals, M. (2005). *Marine Chemistry*, 93, 105-118.
- Wehausen, R. y Brumsack, H. J. (1999). *Marine Geology*, 153, 161-176.