INFLUENCIA CLIMÁTICA, DIAGENÉTICA Y ANTROPOGÉNICA SOBRE LA SEÑAL MAGNÉTICA Y GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS MARINOS CUATERNARIOS DEL NOROESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

MEMORIA PRESENTADA POR:

Kais Jacob Mohamed Falcón

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR LA UNIVERSIDAD DE VIGO

Marzo 2006

Los Doctores Daniel Rey García y Belén Rubio Armesto, Profesores Titulares de Universidad del Área de Estratigrafía de la Universidad de Vigo,

HACEN CONSTAR: Que la presente memoria, titulada **"Influencia climática, diagenética y antropogénica sobre la señal magnética y geoquímica de los sedimentos marinos cuaternarios del noroeste de la Península Ibérica"**, presentada por el licenciado en Ciencias del Mar, Kais Jacob Mohamed Falcón para optar al grado de Doctor por la Universidad de Vigo, ha sido realizada bajo nuestra dirección, cumpliendo las condiciones exigidas para su presentación, la cual autorizamos.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmamos la presente en Vigo, a 10 de marzo de 2006.

Fdo.: Daniel Rey García Fdo.: Belén Rubio Armesto

A mis padres,

a mi abuela,

a Mar

Este trabajo de Tesis ha sido posible gracias a la financiación del doctorando, Kais Jacob Mohamed Falcón, mediante una beca de tercer ciclo de la Universidad de Vigo, una beca de tercer ciclo de la Xunta de Galicia y una beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación y Ciencia.

Los resultados aquí presentados son una contribución a los proyectos REN2003-02822MAR, VEM2003-200093-C03-03 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y PGDIT03RMA30101PR de la Xunta de Galicia.

La estancia de Kais Jacob Mohamed Falcón en el ETH de Zürich fue financiada por el proyecto *Datación arqueomagnética del Castro de As Laias (Ourense)* de la Xunta de Galicia.

Las estancias de Kais Jacob Mohamed Falcón en los laboratorios de Paleomagnetismo y Magnetismo de Rocas del Centro Oceanográfico de Southampton y el laboratorio "Fort Hoofddijk" de la Universidad de Utrecht fueron financiadas por el programa FPU del Ministerio de Educación y Ciencia.

Las estancias de Kais Jacob Mohamed Falcón en el laboratorio de Paleomagnetismo, Magnetismo de Rocas y Magnetismo Ambiental de la Universidad de Bremen fueron financiadas por el programa *Paleostudies* de la Unión Europea.

Agradecimientos

Aquí llego al fin tras imaginar este momento en innumerables ocasiones. Entonces no sabía la cantidad de gente que se merece un hueco especial en estas páginas de agradecimiento, y la enorme sinceridad de este sentimiento.

Quisiera destacar de un modo especial a mis directores de Tesis, Daniel Rey y Belén Rubio. Vuestra energía es contagiosa, y vuestro ánimo fundamental en los momentos de flaqueza. Sin vosotros, esta Tesis no hubiera sido posible.

Me gustaría agradecer asimismo el apoyo entusiasta de Federico Vilas Martín hacia el desarrollo de una línea de investigación en Magnetimo Ambiental, cuyos frutos se reflejan en parte en esta Tesis.

En las cuestiones relativas a la modelización del oleaje en la Ría de Pontevedra ha sido fundamental contar con la experiencia de Ana Bernabeu Tello.

Quiero agradecer al personal del Depto. de Geociencias Mariñas y Ordenación del Territorio de la Universidad de Vigo su apoyo y colaboración en las campañas de muestreo. Quisiera hacer extensivo este reconocimiento a la tripulación del B.O. *Mytilus* y B.I.O. *Hespérides,* por su inestimable apoyo logístico.

La profesionalidad de Benito Rodríguez, del servicio de microscopía electrónica del CACTI de la Universidad de Vigo, y de Alfonso Fernández Dávila y Marianne Hanzlik, de la Universidad Técnica de Munich, ha sido de gran ayuda para el éxito del trabajo de microscopía realizado en esta Tesis.

I would like to thank Prof. Frederich Heller, Prof. Andrew P. Roberts, Dr. Thomas Frederichs, Prof. Tilo von Dobeneck and Dr. Mark Dekkers for their support during my stays in Zürich, Southampton, Bremen and Utrecht.

El laboratorio te reta, y Sandra Rúa, Montse García y Rosa Bañuelos siempre han respondido con la mejor de sus sonrisas a una petición de ayuda.

En ocasiones, los problemas informáticos se vuelven uno de los escollos más desmoralizantes en todo trabajo, y éste no ha sido una excepción. Antón Velo, Carlos Souto, David Campos, gracias.

Sin lugar a dudas, estos años no hubieran sido los mismos sin los buenos compañeros de comida, café, y alguna fiestecilla que otra. Alfonso, Ana Pérez, Diego, Fer Clemente, Fer Cruz, Gato, Juan, Jorge, Nandiño, Pablito, Patri, Rita, Rute, Samanta, Sara, Susana. En especial quisiera mostrar mi agradecimiento a Natalia, por poner la *primera piedra* en este trabajo.

Algunos llevamos juntos la friolera de 12 años. Alberto, Paula, Raquel, Raquelina…¡se me han pasado volando! Alberto, gracias por levantarme el ánimo como tú sabes, aunque sea tirándome a una piscina vestido. Mis queridas *flatmates,* Ruth, Raquelina, gracias por vuestra ayuda incondicional y, sobre todo, por vuestra alegría contagiosa.

Being alone and far from home is hard, but Marifé Bógalo, Cristina Osete, Fátima Martín, Ramon Egli, Simo Spassov, Fabio Remondino, Daniela Poli, Juan Cruz Larrasoaña, Michael Winklhofer, Anna Piranni, Riccardo Farnetti, Steffen Dransfeld, Celia Olabarria, Laura Font, Matthew O'Reagan, Nuccio, Ana Fernández, Jens, Linda Garming, Christine Franke, Dave Heslop, have made that my return to Spain from Zürich, Southampton, Bremen and Utrecht was always full of good memories. I hope to have included all the good people in these places, but in case I forgot to mention someone, please, feel included in the list above. All of you made my life abroad much more interesting and enjoyable.

Quisiera agradecer a los amigos que, aunque seguirán sin entender en qué trabajo, me han brindado siempre su apoyo. Marcos, Fátima, Victor, Laura, Tachi, Geli, Richard, Sonia, Javi, Marta. Sois los mejores.

Siempre me he sentido atraído por el Mar. No debe ser casualidad que tú, Mar, hayas iluminado mi vida estos últimos años. Gracias por tu apoyo, paciencia y comprensión, sobre todo en estos últimos meses. Me has demostrado mucho, y espero agradecértelo siempre (L).

La hospitalidad mostrada por Julia Cid y José Luis Nieto me ha permitido concentrar mis esfuerzos en la finalización de esta Tesis, además de hacerme sentir como en casa. Muchas gracias.

A toda mi familia, pero en especial, a los que habéis estado ahí desde siempre. Papá, Mamá, Abuela, Abdi, Ali. De corazón, gracias por hacer de mi lo que soy. Abuela *bisa*, tío Castor, tío Abderrahman…por vosotros…

Finalmente, quisiera agradecer a todos aquellos investigadores su constancia y su dedicación en un mundo que, cada vez más, considera un gasto inútil la inversión en Ciencia.

RESUMEN TESIS

Esta tesis se centra en el estudio de las propiedades magnéticas de los sedimentos de las rías de Vigo, Pontevedra y de su plataforma continental adyacente. Su planteamiento fundamentalmente magnetoambiental, integra datos sedimentológicos, hidrodinámicos, magnéticos y geoquímicos. Esto ha permitido establecer la naturaleza e interacción de los factores detríticos, y consecuentemente valorar adecuadamente el significado paleoclimático y/o medioambiental de la señal magnética holocena en la zona.

Los sedimentos de las rías de Vigo y Pontevedra se caracterizan por el elevado control diagenético de sus propiedades magnéticas. Los procesos redoxomórficos derivados de la remineralización de la materia orgánica acumulada en estos sedimentos, provocan una transformación importante del conjunto magnetomineralógico, cuya consecuencia principal consiste en el establecimiento de una zonación diagenética vertical característica de estos ambientes de ría.

Se han identificado tres zonas en la columna sedimentaria definidas a partir de sus características magnéticas. La zona superior es la menos afectada por los procesos de disolución de los óxidos y oxihidróxidos de Fe. Se caracteriza por un dominio de minerales detríticos de baja coercitividad, principalmente magnetita. Además, se han observado sulfuros de Fe framboidales, principalmente confinados en el interior de microambientes ricos en materia orgánica, así como bacterias magnetotácticas vivas. Por debajo de este nivel, el aumento de las condiciones reductoras de la zona intermedia se manifiesta como una disminución acusada de la concentración de óxidos y oxihidróxidos de Fe magnéticos. El aumento de la dureza magnética de este nivel muestra un incremento relativo de las fases magnéticas de alta coercitividad, debido a la disolución de los óxidos y oxihidróxidos de Fe de baja coercitividad en esta zona. Los sulfuros de Fe framboidales muestran una distribución más amplia, no necesariamente restringida al interior de microambientes. La composición de estos sulfuros es mayoritariamente pirítica, aunque es frecuente la existencia de framboides de greigita. La disminución del tamaño de grano observada en la parte superior de esta zona está causada probablemente por este mineral. Finalmente, la zona inferior se caracteriza por la constancia de sus propiedades magnéticas y la baja concentración de minerales ferromagnéticos, poniendo de manifiesto una disolución prácticamente completa de los óxidos y oxihidróxidos de Fe magnéticos a este nivel.

La profundidad a la que se localiza cada zona, así como su espesor, varían en sentido longitudinal al eje de las rías. En las zonas externas, las condiciones reductoras se observan a mayor profundidad. Esto es consecuencia de una oxidación más efectiva de la materia orgánica en la columna de agua, debido a la resuspensión periódica de los sedimentos por acción del oleaje, así como al mayor tiempo de resedimentación en estas zonas a consecuencia de la mayor profundidad de la lámina de agua.

En estos sedimentos, la influencia antropogénica sobre las propiedades magnéticas se manifiesta como una ruptura del patrón general definido para las rías, en áreas sometidas a una importante presión industrial, principalmente portuaria.

Por el contrario, las propiedades magnéticas de los sedimentos de la plataforma continental adyacente a ambas rías, muestran un importante control detrítico. Esta variación está modulada por la evolución progresiva de las condiciones reductoras con la profundidad durante la diagénesis temprana. La valoración de este efecto se estima ajustando los parámetros magnéticos dependientes de la concentración a una ecuación de la diagénesis en estado estacionario. Esto permite evaluar la intensidad de los procesos diagenéticos sobre la mineralogía magnética original y consecuentemente, valorar su

significado paleoclimático. De esta forma, se plantea un modelo de edad basado tanto en datos radiocarbonicos como en la correlación entre los testigos estudiados de los máximos de concentración. Los resultados validan este planteamiento, indicando que los incrementos de concentración de los minerales magnéticos observados están asociados a eventos cálidos registrados en el Holoceno reciente. Esto pone de manifiesto un incremento de los aportes continentales a la plataforma en estos períodos, debido probablemente a un aumento de la humedad en el area de estudio.

THESIS ABSTRACT

This Thesis is focused on the study of the magnetic properties of sediments from the Spanish rías of Vigo, Pontevedra and their adjoining continental shelf. The central enviromagnetic perspective integrates sedimentological, hydrodynamic, magnetic and geochemical data. This approach results in a better understanding of the interactions between the detrital, diagenetic and anthropogenic factors that affect the magnetic signal in the area, and subsequently allows for a more accurate interpretation of their palaeoclimatic and environmental significance in the area of study.

The magnetic properties of the sediments in the rías of Vigo and Pontevedra show a high level of diagenetic control. The redoxomorphic processes driven by the remineralization of the organic matter accumulated in these sediments lead to a significant transformation of their magnetomineralogical assemblages. The main outcome of these processes is the development of a well-defined vertical diagenetic zonation, which is characteristic of these ría environments.

Three diagenetic zones have been identified in the sedimentary column based on their distinct magnetic characteristics. The uppermost zone is the least affected by iron oxides' and oxyhydroxides' dissolution processes. The magnetic properties are dominated by low-coercivity detrital magnetic minerals, mainly magnetite. Framboidal iron sulphides have also been observed mostly confined within organic- rich microenvironments. Live magnetotactic bacteria have also been detected. The underlying intermediate zone is characterized by a sharp decrease in concentration and by a significant hardening of the magnetic constituents. This results from the dissolution of soft iron oxides and oxyhydroxides following the intensification of reducing conditions with depth. No longer restricted to microenvironments, framboidal iron sulphides are ubiquitous in this zone. The composition of these sulphides is mostly pyritic and commonly associated with greigite framboids. The lowermost zone is characterized by very low concentrations of ferromagnetic minerals and by the stability of their magnetic properties. This is caused by the almost complete dissolution of magnetic constituents at this depth.

The depths and extension of each zone vary along the longitudinal profile of the rías as the result of differences in the degree of organic matter oxidation. This is chiefly controlled by water depth and wave energy distributions in the rías. Greater depths and wave-induced water agitation ultimately result in a more effective oxidation of the organic matter within the water column and the seabed in the external zones.

Anthropogenic effects are easily observed as a break from this general diagenetic pattern common to the rías. These are especially visible in areas under a high industrial pressure and/or, related to intense harbour activities.

In contrast to this, the magnetic properties of the sediments from the inner continental shelf show a significant detrital control that is modulated by the progressive evolution of the reducing conditions with depth during early diagenesis. The magnitude of these processes is estimated by fitting the concentration-dependent parameters to a steady state diagenesis equation. In this way the palaeoclimatic significance of the data can be subsequently assessed with acceptable reliability. The proposed age model is then based on both the radiocarbon data and the inter-core correlation of concentration maxima. The results seem to validate this approach, as they indicate that the magnetic minerals' increases in concentration are related to warm events recorded during recent Holocene times. This is interpreted as the result of increasing continental detrital inputs to the

continental shelf during these periods, probably resulting from increased humidity in the area of study.

Índice

Capítulo 1

Justificación y objetivos de la Tesis 3

1.1. Planteamiento del problema 3
1.2. Objetivos 6
1.2.1. Objetivo general 6
1.2.2. Objetivos específicos 7
1.3. Estructura de la tesis 8

Capítulo 2

El magnetismo y los estudios ambientales 13

1.2. Antecedentes 13
2.2. Preservación del campo geomagnético 14
2.3. Magnetismo ambiental 15
2.4. Origen de los materiales magnéticos 21
2.5. Propiedades y técnicas magnéticas de utilidad para el magnetismo ambiental 24
2.5.1. Diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo 24
2.5.2. Histéresis magnética 26
2.5.2.1. FORC 30
2.5.2.2. Susceptibilidad magnética 32
2.5.3. Curvas de Curie 35
2.5.4. Remanencia 36
2.5.4.1.NRM 36
2.5.4.2. ARM 36
2.5.4.3. IRM 39
2.5.4.4. Desimanación de la SIRM 40
2.5.4.5. Reimanación DC en campo negativo 41
2.5.4.6. Separación de componentes 44
2.6. Integración de los datos magnéticos con otro tipo de datos 46
2.7. Síntesis de propiedades magnéticas y parámetros construidos 46

Capítulo 3

Minerales magnéticos 51

3.1. Óxidos de Fe 52
3.1.1. Magnetita 52
3.1.2. Maghemita 55
3.1.3. Hematites 56
3.2. Oxihidróxidos de Fe 58
3.2.1. Goetita 58
3.3. Sulfuros de Fe 59

Capítulo 4

Metodología 67

4.1. Muestreos: zonas, tipos y distribución 67
4.1.1. Muestreo superficial 68
4.1.2. Muestreo vertical 68
4.2. Procesado en el laboratorio 72
4.2.1. Muestras superficiales 73
4.2.2. Testigos 73
4.2.2.1. Registro de imágenes 75
4.2.2.2. Submuestreo mediante U-channels 76
4.2.3. Caracterización granulométrica 77
4.2.4. Datación radiométrica 78
4.2.5. Microscopía 79
4.2.5.1. Microscopía óptica 79
4.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido 79
4.2.5.3. Microscopía electrónica de transmisión 80
4.2.6. Análisis geoquímicos 80
4.2.6.1. Determinación de $CaCO_3$ 80
4.2.6.2. Determinación del contenido en C orgánico 81
4.2.6.3. Fluorescencia de rayos X 81
4.2.6.4. Extracción secuencial 84
4.2.7. Análisis mineralógico: XRD 85
4.2.8. Propiedades magnéticas 85
4.2.8.1. Susceptibilidad magnética 85
4.2.8.2. Medidas de remanencia 88
4.2.8.3. Histéresis 90
4.2.8.4. Curvas de Curie 91
4.2.8.5. Intercalibración 91
4.3. Volumen de datos 97

Capítulo 5

Diagénesis temprana de los minerales magnéticos en ambientes marinos de transición: una firma geoquímica del forzamiento hidrodinámico. Estudio de la Ría de Pontevedra 103

5.1. Introducción 103
5.2. Área de estudio 105
5.3. Material y métodos 107
5.4. Resultados 110
5.4.1. Energía del oleaje 110
5.4.2. Mineralogía magnética determinada a partir de SEM y análisis de XRD 113
5.4.3. Geoquímica de los testigos: Fe, S y Mn con la profundidad 115
5.4.4. Propiedades magnéticas 119
5.5. Análisis y discusión 128
5.5.1. Evidencia de diagénesis 128
5.5.2. Evidencia del forzamiento del oleaje sobre la evolución diagenética 132
5.5.3. Comprobación de la hipótesis: la suscepbilidad magnética como un indicador del transporte sedimentario y de los procesos diagenéticos posteriores en la Ría de Pontevedra 135
5.6. Conclusiones 139

Capítulo 6

Zonación diagenética de los sedimentos de la Ría de Vigo (NO Península Ibérica) identificada mediante técnicas magnéticas y geoquímicas.
Condiciones naturales y efectos antropogénicos 147

6.1. Introducción 147
6.2. Área de estudio 152
6.3. Metodología 154
6.4. Resultados 158
6.4.1. Aspecto y estructura interna 158
6.4.2. Marco cronológico 160
6.4.3. Distribución granulométrica 161
6.4.4. Composición química del sedimento 162
6.4.4.1. Contenido en TOC 162
6.4.4.2. Contenido en $CaCO_3$ 164
6.4.4.3. Geoquímica de la fase sólida 164
6.4.5. SEM y TEM 166
6.4.6. Propiedades magnéticas 169
6.4.6.1. χ, ARM, SIRM 169
6.4.6.2. Mineralogía magnética 174
6.4.6.3. Tamaño de grano de los minerales magnéticos 180
6.4.6.4. Interacción magnética 184
6.5. Discusión 185
6.5.1. Origen de las variaciones observadas 185
6.5.1.1. Influencia detrítica 186
6.5.1.2. Influencia biogénica 188
6.5.1.3. Señal diagenética 190
6.5.2. Zonación diagenética 190
6.5.2.1. Límite redox del Mn y Fe 190
6.5.3. Ambiente geoquímico de depósito del sedimento. Relación C/S 197
6.5.4. Tiempos de vida media de magnetita 199
6.5.5. Comportamiento anómalo del VIR-13 200
6.5.6. Modelo diagenético de la Ría de Vigo 202
6.6. Conclusiones 202

Capítulo 7

Influencia climática en la señal magnética y geoquímica registrada en sedimentos Holocenos de la plataforma continental gallega. Señal detrítica y diagénesis progresiva 211

7.1. Introducción 211
7.2. Área de estudio 214
7.2.1. Contexto climático y oceanográfico 214
7.2.2. Distribución superficial de sedimentos 216
7.2.3. Evolución holocena del área de estudio 217
7.3. Metodología 218
7.4. Resultados 223
7.4.1. Contexto cronológico 223
7.4.2. Características litológicas 225
7.4.3. Composición geoquímica de la fase sólida 228
7.4.4. Propiedades magnéticas 234
7.4.4.1. Parámetros dependientes de la concentración 234
7.4.4.2. Mineralogía magnética 236
7.4.4.3. Análisis de componentes 240
7.4.4.4. Granulometría magnética 242
7.4.4. SEM 246
7.5. Discusión 248
7.5.1. Evolución sedimentológica de la plataforma continental gallega desde el LGM 248
7.5.2. Origen de la señal magnética de los sedimentos de la plataforma desde el Pleistoceno Superior hasta la actualidad 252
7.5.3. Diagénesis progresiva 254
7.5.4. Interpretación paleoclimática de la señal magnética durante el Holoceno 257
7.6. Conclusiones 261

Capítulo 8

Sumario 269

Capítulo 9

Referencias 277

Justificación y Objetivos de la Tesis

Capítulo 1

Capítulo 1

Justificación y objetivos de la Tesis

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los sedimentos marinos constituyen un excelente registro de las variaciones ambientales, tanto de origen natural como inducidas antropogénicamente. Los medios sedimentarios marinos someros, como las Rías Baixas de Galicia y su plataforma continental adyacente, son idóneos para los estudios ambientales y paleoambientales dada su amplia distribución geográfica, la buena continuidad temporal de su registro sedimentario y sus altas tasas de sedimentación, lo que permite abordar estos trabajos con una alta resolución temporal.

Estos ambientes son además particularmente interesantes debido al elevado dinamismo de los procesos biogeoquímicos que en ellos tienen lugar. Esto es consecuencia de la estrecha interacción entre los procesos oceánicos, continentales y atmosféricos que ocurren en estas zonas. Esto se refleja

especialmente en la elevada producción primaria de estas áreas, concentrando el 10-50% de la producción oceánica total en un 10-20% de la superficie marina total (Wollast, 1998). Consecuentemente, estos ambientes son también un importante sumidero de C orgánico, debido a su sedimentación y posterior enterramiento. Según las estimaciones de Berner (1982), más del 90% del enterramiento de C orgánico en los océanos tiene lugar en los márgenes continentales.

Este aporte de C orgánico, y su posterior remineralización, debida principalmente a la actividad bacteriana, tienen implicaciones postdeposicionales muy importantes, siendo el motor principal de los procesos de diagénesis temprana en estos ambientes. La consecuencia principal de estos procesos consiste en el establecimiento de secuencias de variación en las condiciones redox del sedimento (Froelich *et al.,* 1979), dando lugar a una alteración muy importante de los sedimentos, en particular de sus características geoquímicas y mineralógicas.

Los óxidos y oxihidróxidos de Fe, entre los que se encuentran los principales minerales magnéticos (magnetita, maghemita, hematites, goetita, etc.) son especialmente sensibles a estos procesos (Berner, 1980). La disolución de estos minerales bajo condiciones reductoras provoca una importante disminución de su concentración. Además, como resultado de la reducción del SO_4^{2-} del agua marina intersticial en condiciones anóxicas se genera H_2S, dando lugar a la neoformación de sulfuros de Fe, principalmente pirita paramagnética. Los sulfuros de Fe precursores de este mineral, la greigita y la pirrotina, exhiben un comportamiento ferrimagnético, siendo responsables de una fracción importante de la señal magnética en sedimentos subóxicos y anóxicos. Además, estos ambientes se caracterizan en ocasiones por una elevada contribución biogénica de minerales magnéticos, debido a la proliferación de bacterias magnetotácticas asociada a los gradientes redox.

Las variaciones del conjunto magnetomineralógico de los sedimentos en el contexto temporal representado en esta Tesis, abarcando desde el Pleistoceno Superior hasta el Holoceno, son el resultado de la interacción entre los procesos

detríticos y su alteración postdeposicional. Estos factores están controlados por la evolución de las condiciones ambientales naturales, en particular las relacionadas con el clima y las variaciones eustáticas, así como por la evolución postdeposicional del sedimento y los efectos inducidos antrópicamente. Los procesos de diagénesis temprana, importantes en esta región, ejercen generalmente un efecto obliterante sobre esta señal como consecuencia de la disolución de los óxidos y oxihidróxidos de Fe detríticos. El establecimiento y la intensidad de los fenómenos de diagénesis temprana están controlados asimismo por las condiciones ambientales. Esto permite en ocasiones su utilización como indicadores paleoambientales. La combinación de estos efectos da lugar al desarrollo de una firma magnética característica en los sedimentos de gran utilidad como indicador ambiental.

La caracterización mediante técnicas de magnetismo ambiental de dicha firma magnética permite estudiar la evolución paleoclimática de esta región. Además, su sensibilidad a los fenómenos diagenéticos tempranos es de gran utilidad para la valoración del efecto que éstos tienen sobre la señal detrítica inicial, así como su posible significado ambiental.

Desde el punto de vista antrópico, la concentración humana en las zonas costeras, así como el aprovechamiento intensivo de sus recursos, que en zonas como Galicia contribuyen de manera importante a la economía regional, produce un impacto significativo sobre los ambientes marinos costeros. En particular, la introducción de contaminantes en estos ambientes, tanto en forma de materia (aguas fecales ricas en C orgánico y nutrientes, metales pesados, etc.) como de energía (calor, removilización del sedimento, etc.), tiene consecuencias importantes tanto desde el punto de vista de la alteración de las condiciones diagenéticas naturales, como del efecto que estos procesos tienen sobre la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los contaminantes.

Esto justifica nuevamente el interés por conocer el grado de intensidad de estos procesos diagenéticos en los sedimentos marinos costeros, su distribución

espacial en la vertical y en la horizontal, así como la influencia de los procesos hidrodinámicos y de transporte sobre estos factores.

Por último, la gran sensibilidad de estas técnicas, su rapidez, su bajo coste y su carácter generalmente no destructivo suponen una gran ventaja frente a otras técnicas más convencionales, generalmente más laboriosas y destructivas. Estos factores permiten plantear este trabajo como un estudio de alta resolución de los sedimentos marinos someros de las Rías Baixas de Galicia y su plataforma continental adyacente, dada la sensibilidad de estas áreas a los cambios ambientales naturales y/o antropogénicos. Además, su combinación con datos texturales, microscópicos, radiométricos y geoquímicos asegura la representatividad de sus resultados.

1.2. OBJETIVOS

Este trabajo de Tesis se basa en el estudio de las características magnéticas de los sedimentos de las Rías de Vigo y Pontevedra y sus variaciones con la profundidad se ha planteado con los siguientes objetivos generales y específicos, integrados en varios proyectos de investigación del grupo de Geología Marina y Ambiental del Departamento de Geociencias Marinas y Ordenación del Territorio de la Universidad de Vigo.

1.2.1. Objetivo general

Establecer un modelo de evolución del registro sedimentario de las Rías Baixas de Galicia y su plataforma continental adyacente. Este objetivo se plantea mediante la caracterización de alta resolución de los componentes magnetomineralógicos del sedimento, su evolución durante el enterramiento y su relación con las características texturales, geoquímicas e hidrodinámicas del mismo.

1.2.2. Objetivos específicos

Determinar la variabilidad vertical de las propiedades magnéticas de los sedimentos obtenidos mediante sacatestigos de gravedad y vibración.

Identificar los principales minerales magnéticos responsables de la señal registrada, y sus variaciones granulométricas.

Identificar el origen principal de la variabilidad vertical de la señal magnética, en especial en relación a la disolución y neoformación de fases minerales ferrimagnéticas durante el enterramiento.

Determinar la variabilidad textural y geoquímica en la vertical de estos sedimentos.

Identificar las relaciones existentes entre las propiedades magnéticas y las características texturales y geoquímicas del mismo.

Evaluar la importancia de factores como la profundidad y el clima marítimo (oleaje) en relación a la evolución diagenética temprana de los minerales magnéticos.

Evaluar el potencial de estas técnicas para registrar cambios ambientales inducidos por la actividad humana.

Evaluar el potencial de las técnicas magnéticas para registrar cambios ambientales acontecidos durante el Cuaternario reciente, en especial durante el Holoceno.

Evaluar el impacto de los procesos diagenéticos tempranos sobre la señal magnética portadora de la información ambiental, así como la influencia ambiental sobre la intensidad de los mismos.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Con el fin de presentar el trabajo de investigación de esta Tesis de una manera organizada se ha optado por agrupar los capítulos en dos secciones principales. La primera sección, que incluye los capítulos 1 a 4, introduce en la aplicación de técnicas magnéticas a estudios ambientales, repasando sus fundamentos teóricos, así como la metodología seguida para la realización de este trabajo. La segunda sección la constituyen los capítulos del 5 al 8 y en ella se presentan los principales resultados de esta investigación, así como su discusión y las conclusiones alcanzadas. En detalle, los capítulos de esta Tesis se enfocan en:

Capítulo 1. La justificación de la presente investigación y su metodología son el eje principal de este capítulo. Se presentan además los objetivos principales y particulares del trabajo y la organización de la presente memoria.

Capítulo 2. Se introduce en la aplicación ambiental de las técnicas magnéticas, revisando la literatura científica más relevante desde sus comienzos. Además se presentan los fundamentos teóricos de las técnicas de magnetismo ambiental.

Capítulo 3. Se centra en revisar de una manera concisa las principales características magnéticas de las fases magnetomineralógicas relevantes en medios sedimentarios marinos.

Capítulo 4. La diversidad de técnicas y métodos empleados en el desarrollo de este trabajo de investigación se describen de forma organizada en este capítulo metodológico.

Capítulo 5. Centrado en el estudio de la Ría de Pontevedra. En él se analiza la evolución diagenética diferencial de distintos sectores de la ría, relacionándola con factores como la profundidad de la lámina de agua y la energía del oleaje.

Capítulo 6. Versa sobre la caracterización detallada de las variaciones diagenéticas observadas en la columna sedimentaria de la Ría de Vigo es el objeto principal de este capítulo. En él se analiza exhaustivamente la variación magnetomineralógica, identificando una zonación característica de los ambientes de ría. Además, se relacionan las alteraciones de la tendencia diagenética natural de estos ambientes con la influencia de las actividades antrópicas.

Capítulo 7. Se presenta el trabajo realizado en la plataforma continental adyacente a ambas rías. Se analizan dos transectos dispuestos perpendiculares y transversalmente a la misma. Se pone de manifiesto la existencia de una señal detrítica relacionada con oscilaciones climáticas de alta frecuencia, ocurridas durante el Holoceno. Además, se analiza el efecto de los procesos diagenéticos como factores amplificadores y/o atenuantes de esta señal climática.

Capítulo 8. Este apartado recoge conjuntamente las conclusiones obtenidas en los trabajos citados anteriormente. Su discusión se enfoca desde un punto de vista global, considerando en conjunto los distintos medios sedimentarios y enfoques tratados en los capítulos precedentes.

Capítulo 9. Se presenta la referencia completa a los trabajos citados en el texto.

El Magnetismo y los Estudios Ambientales

Capítulo 2

Capítulo 2

El magnetismo y los estudios ambientales

2.1. ANTECEDENTES

Tras la publicación en el año 1600 de la obra *De Magnete*, de William Gilbert, el estudio de los fenómenos magnéticos adquirió rápidamente dimensión de disciplina científica, especialmente en relación a las características del campo magnético terrestre, cuyo conocimiento era básico para la navegación de la época. Este desarrollo inicial estaba condicionado por la limitada capacidad instrumental para detectar y cuantificar los campos magnéticos. El gran desarrollo de las técnicas instrumentales adecuadas para la detección y cuantificación de los débiles campos magnéticos de los materiales naturales, especialmente durante la segunda mitad del siglo XX, permitió profundizar en el conocimiento de la geometría, intensidad, origen y variaciones del campo geomagnético terrestre. La demostración de la hipótesis de la movilidad continental propuesta por Alfred Wegener en 1922, mediante el análisis y estudio de la dirección e intensidad del campo magnético preservado en rocas coetáneas de distintos continentes,

proporcionó un importante impulso al desarrollo de la rama de la geofísica interesada por conocer la evolución del campo geomagnético en el pasado, el paleomagnetismo.

Los resultados proporcionados por los numerosos estudios paleomagnéticos realizados en esta etapa inicial pusieron de manifiesto la gran variabilidad temporal del campo geomagnético. En este sentido, el rango de variación de estas fluctuaciones geomagnéticas abarca desde los minutos a días para las variaciones extrínsecas (pulsaciones, variación diurna, tormentas magnéticas) hasta los 10^2-10^3 y 10^4-10^7 años correspondientes al período de recurrencia de la variación secular y las inversiones de polaridad del campo geomagnético, respectivamente, de origen intrínseco al campo. La caracterización precisa de estas variaciones dentro de un marco temporal robusto permite su empleo como herramienta de datación indirecta. Así, la variación secular es el marco de referencia empleado en la datación de alta resolución de sedimentos, lavas y restos arqueológicos (arqueomagnetismo). Por el contrario, la magnetoestratigrafía se centra en el análisis de las variaciones de mayor período, como las excursiones geomagnéticas o las inversiones de polaridad.

2.2. PRESERVACIÓN DEL CAMPO GEOMAGNÉTICO

La finalidad de todos estos estudios consiste en obtener el valor del campo geomagnético en una época y lugar de la Historia Geológica. Este dato se obtiene determinando el magnetismo remanente en rocas y sedimentos. A esta magnetización se le denomina Magnetización Remanente Natural (NRM, del inglés *Natural Remanent Magnetization*). Esta imanación es directamente proporcional a la intensidad del campo geomagnético, y generalmente se alinea en su misma dirección y sentido (los materiales autoinvertibles constituyen la excepción más extrema). El bloqueo de esta remanencia en una posición estable ocurre en períodos que abarcan del orden de 10^4 años en el caso de sedimentos marinos pelágicos hasta casi instantáneo, como en el caso de las rocas volcánicas.

Este desfase, sin importancia en estudios magnetoestratigráficos, puede ser crítico en el caso de la variación secular, al tratarse de un proceso de un orden temporal similar.

Generalmente, el análisis científico de esta remanencia tiene lugar cientos de miles e incluso millones de años después de su adquisición original. Durante este periodo, numerosos procesos han podido alterar, e incluso eliminar por completo, la imanación original de los materiales geológicos. De este modo surge la necesidad de desarrollar nuevos métodos para evaluar la validez y calidad de estos resultados. Koenigsberger (1938), Thellier (1938) y Nagata (1943) fueron pioneros en aplicar estas técnicas para tratar de identificar estos procesos en materiales naturales. Estos trabajos originaron, con la publicación en 1953 del libro clásico de Nagata *Rock Magnetism,* la aparición de una nueva disciplina, el Magnetismo de Rocas, enfocada al estudio de los procesos de adquisición, preservación y alteración de las propiedades magnéticas de las rocas y sedimentos.

En este sentido, la aparición de nuevos sensores electrónicos de alta sensibilidad supuso una auténtica revolución tecnológica, potenciando de manera muy importante el desarrollo de estas disciplinas geofísicas y poniendo de manifiesto su utilidad en otros campos de las Ciencias de la Tierra. En particular, el estudio, durante las tres últimas décadas del siglo XX, de la influencia de los factores ambientales sobre los parámetros estudiados por el magnetismo de rocas (mineralogía, concentración, rango de tamaños de las partículas magnéticas…) dio lugar al nacimiento de lo que hoy se conoce como Magnetismo Ambiental.

2.3. MAGNETISMO AMBIENTAL

Aunque la definición formal de esta disciplina se debe a Thompson *et al.*, (1980), los trabajos de Gustav Ising en sedimentos lacustres de Suecia (Ising, 1942) son pioneros en esta nueva aplicación del magnetismo de rocas, al sugerir una relación entre el incremento de susceptibilidad magnética de las varvas

sedimentarias primaverales con el comportamiento hidrodinámico diferencial de la magnetita debido a su alto peso específico. Posteriormente, la investigación de John Mackereth en sedimentos del lago Windermere, renovó el interés por conocer el origen de los minerales magnéticos en sedimentos lacustres y suelos, extendiéndose rápidamente su aplicación a otro tipo de materiales y ambientes. Sin embargo, la gran difusión de estas técnicas se produjo tras la investigación de Roy Thompson (1975), en los sedimentos de Lough Neagh. Thompson empleó la susceptibilidad magnética como herramienta de correlación entre testigos situados en diferentes localizaciones. Además, demostró que las variaciones de este parámetro estaban controladas por cambios en el aporte sedimentario a lo largo del tiempo. Se inició así una época de intensa búsqueda de posibles aplicaciones ambientales de estas técnicas magnéticas, época que Oldfield (1991) definió como "*patinaje de alta velocidad sobre hielo fino*" debido al frenesí explorador que se produjo. Este período culminó en 1986 con la publicación por parte de Roy Thompson y Frank Oldfield, del libro que bautizaría a esta disciplina, *Environmental Magnetism*.

Como resultado de este interés el rango de aplicaciones ambientales de estos métodos se ha multiplicado significativamente durante las tres últimas décadas. Un ejemplo destacable por su impacto científico fue la correlación de alta resolución entre registros climáticos oceánicos y continentales, establecida a partir del registro de susceptibilidad magnética de los loess de la llanura tibetana, en China (Heller y Liu, 1986). Los máximos de susceptibilidad de estos sedimentos se dan en los paleosuelos desarrollados a partir de estos loess, como consecuencia de la génesis de óxidos de hierro magnéticos durante los procesos edáficos (Zhou *et al.*, 1990; Maher y Thompson, 1991). La alternancia de estos loess y paleosuelos mostró una variación en fase con las épocas cálidas y frías derivadas del registro de $\delta^{18}O$. De este modo, los eventos pedogenéticos se interpretaron como el resultado de la influencia del monzón de verano, más intenso y húmedo en los períodos interglaciales. Posteriormente se demostró la influencia de los forzamientos astronómicos sobre esta señal, correspondiente a las bandas de

frecuencia de la excentricidad y oblicuidad (Wang *et al.,* 1990) y de precesión (Florindo *et al.,* 1999) previstas por la teoría de Milankovitch. Estos resultados generaron nuevas cuestiones sobre el origen de los minerales magnéticos en los loess y en los paleosuelos, que fueron abordadas desde el punto de vista del magnetismo ambiental. Así, Heller *et al.* (1993) y Maher *et al.* (Maher *et al.,* 1994; Maher y Thompson, 1995) estimaron tasas de paleoprecipitación, correlacionando el registro de susceptibilidad con el de ^{10}Be cosmogénico y con la relación observada entre las tasas de precipitación actuales y la susceptibilidad de los sedimentos superficiales, respectivamente.

Esta relación entre la ciclicidad climática y las propiedades magnéticas también se demostró en sedimentos acuáticos. En el lago Baikal, cuyo registro se extiende más allá de los 200.000 años, Peck *et al.* (1994) fueron capaces de identificar las tres periodicidades orbitales de Milankovitch. Thouveny *et al.* (1994) y Rolph *et al.* (1996) en el Lac du Bouchet (Francia) y el lago Albano (Italia), respectivamente, identificaron variaciones climáticas de alta frecuencia (eventos de Heinrich (Heinrich, 1988) y ciclos Dansgaard-Oeschger (Dansgaard *et al.,* 1984), caracterizados por incrementos de la susceptibilidad magnética durante las épocas frías. Sin embargo, el estudio de la mineralogía magnética responsable de estos máximos de susceptibilidad mostró notables diferencias en los distintos lagos estudiados. Esto puso de manifiesto la importancia de conocer de forma precisa la procedencia de los minerales magnéticos, así como el efecto sobre las propiedades magnéticas de los distintos procesos sedimentarios, como el transporte y la diagénesis. En este sentido, el carácter principalmente local de la sedimentación en lagos volcánicos, como el Lac St. Front en Francia, permitió simplificar el estudio de estos procesos (Rochette *et al.,* 1996).

En sedimentos marinos, la aplicación paleoclimática de estas técnicas se ha centrado mayoritariamente sobre sedimentos pelágicos, por su menor influencia continental. Esto facilita la discriminación de las características globales de las variaciones climáticas frente a las influencias continentales de carácter local. En el Atlántico Norte, Robinson (1986) demostró que los parámetros magnéticos

dependientes de la concentración (susceptibilidad y remanencias magnéticas) eran buenos marcadores de la existencia de capas de detritos transportados por icebergs (IRD, *Ice-Rafted Detritus*) y por lo tanto se podían emplear como indicadores de épocas glaciales. Además, los cambios observados en los parámetros magnéticos no dependientes de la concentración se relacionaron con cambios en las áreas fuente, de tal modo que, durante las épocas glaciales predominan los IRDs y bajos niveles de carbonatos, mientras que, en las interglaciales se incrementa la productividad orgánica y el material detrítico principal es de origen eólico. El rango de dispersión de estos IRDs también fue objeto de estudio mediante estas técnicas (Grousset, 1993; Dowdeswell *et al.*, 1995), permitiendo su detección hasta la latitud de Portugal (Thouveny *et al.*, 2000), así como la estimación de los flujos de IRD en estas regiones (Grousset, 1993). Entre otros ejemplos de las múltiples aplicaciones de los métodos de magnetismo ambiental en los estudios paleoclimáticos en sedimentos marinos se pueden citar la correlación interhemisférica de fluctuaciones climáticas en la Antártica con los eventos de Heinrich (Sagnotti *et al.*, 2001), la sugerencia de que la glaciación del continente antártico ocurrió en el límite Eoceno-Oligoceno (Sagnotti *et al.*, 1998), la sensibilidad de las propiedades magnéticas a los cambios en el patrón e intensidad de las corrientes termohalinas (Kissel *et al.*, 1997; Kissel *et al.*, 1999; Snowball y Moros, 2003) o la correlación entre la susceptibilidad magnética y la intensidad de los monzones en el Mar de Arabia (Bloemendal y Demenocal, 1989).

Para estudiar con precisión las variaciones paleoclimáticas a través de las propiedades magnéticas es preciso conocer de manera clara las posibles fuentes de minerales magnéticos, así como la evolución de sus propiedades durante el transporte y enterramiento. En este sentido, han sido numerosos los métodos diseñados para resolver estas cuestiones. Como ejemplos cabe destacar la caracterización magnética de los sedimentos actuales y sus fuentes en el Atlántico Norte (Watkins y Maher, 2003) o la estimación a partir de la proporción de magnetita (procedente de América) y hematites (procedente de África en forma de polvo) de la contribución americana o africana a los sedimentos del Cuaternario

Superior en la Ceará Rise (Bleil y von Dobeneck, 2004), la caracterización de provincias sedimentarias y rutas de transporte basada en el análisis de los minerales magnéticos en el Skagerrak, Mar del Norte (Lepland y Stevens, 1996) o la investigación del efecto sobre estas propiedades de la abrasión durante el transporte (Crockford y Olley, 1998).

La disolución y neoformación de óxidos y oxihidróxidos magnéticos, así como la autigénesis de sulfuros de Fe capaces de conservar una remanencia estable (pirrotina y greigita) son procesos habituales asociados a la degradación diagenética de la materia orgánica en los sedimentos (Canfield y Berner, 1987; Morse y Wang, 1997). Esto puede alterar, e incluso eliminar por completo, cualquier registro paleomagnético y/o paleoclimático. Por tanto, es necesario conocer la influencia de estos procesos sobre las características magnéticas de los sedimentos para una correcta interpretación paleomagnética y/o paleoclimática. Los trabajos planteados con estos objetivos son numerosos (Karlin y Levi, 1983; Karlin y Levi, 1985; Leslie *et al.,* 1990a; Passier *et al.,* 2001; Liu *et al.,* 2004). La complejidad del estudio de los procesos diagenéticos ha sido abordada en algunos casos desde una perspectiva multidisciplinar, combinando generalmente técnicas magnéticas y geoquímicas, con buenos resultados (Dekkers *et al.,* 1994; Robinson *et al.,* 2000; Rubio *et al.,* 2001; Funk *et al.,* 2004; Mohamed *et al.,* 2004; Emiroglu *et al.,* 2004; Rey *et al.,* 2005). Sin embargo, la identificación mediante técnicas magnéticas de estos efectos diagenéticos ha permitido en ocasiones emplear el registro de su evolución temporal como indicador paleoclimático. Por ejemplo, la presencia de sapropeles en el Mediterráneo, es indicativa de períodos húmedos ligados a máximos en la insolación inducidos por la precesión de eje de rotación terrestre (Rohling, 1994; Rossignol-Strick, 1999). La sensibilidad de los minerales magnéticos a las variaciones en las condiciones redox debido a la alternancia de sedimentos ricos y pobres en C orgánico confiere una firma magnética característica. Esto ha permitido la identificación de sapropeles reoxidados o "perdidos" (van Santvoort *et al.,* 1997) y su empleo como indicador de las condiciones de oxigenación del agua de fondo (Larrasoaña *et al.,* 2003).

El estudio de la síntesis bajo estas condiciones de nuevos minerales magnéticos y su influencia sobre la señal magnética original, ha sido otro de los temas abordados mediante estas técnicas. La greigita es un mineral precursor de la formación de pirita en ambientes reductores. Su responsabilidad en las frecuentes reimanaciones secundarias observadas en los registros paleomagnéticos de estos ambientes (Jiang *et al.,* 2001; Sagnotti *et al.,* 2005) justificó la caracterización de sus propiedades magnéticas (Roberts, 1995) así como la de sus mecanismos de reimanación más frecuentes (Roberts y Weaver, 2005). Su formación bajo condiciones geoquímicas particulares se ha utilizado en ocasiones como trazador de cambios ambientales. Así, su detección se empleó como marcador de la transición de agua dulce a marina en sedimentos del Mar Negro (Strechie *et al.,* 2002), o como indicador de cambios en el nivel del mar en la plataforma continental de Nueva Jersey (Oda y Torii, 2004). La formación de óxidos y oxihidróxidos de Fe también es un fenómeno frecuente asociado a los límites redox (Mathé y Léveque, 2005), así como a la migración de los frentes de oxidación asociada a los cambios ambientales (Passier y Dekkers, 2002).

Por otra parte, estos ambientes sedimentarios de alto contenido en C orgánico y un marcado gradiente redox, suelen ser habitas favorables a la proliferación de bacterias magnetotácticas. Estos organismos son capaces de sintetizar minerales magnéticos, principalmente magnetita, de alta pureza y pequeño tamaño, dentro del rango monodominio (SD). Su presencia está asociada en ocasiones como un incremento significativo de la señal magnética en las cercanías de los frentes redox activos o antiguos. Esta asociación entre el incremento en la concentración de minerales magnéticos y las características redox del sedimento ha permitido relacionar las variaciones en la abundancia de magnetosomas con fluctuaciones en la intensidad del afloramiento en aguas de Mauritania (Haag *et al.,* 2002).

Estas técnicas también se han utilizado para la monitorización y cuantificación de la contaminación en todo tipo de ambientes, desde sedimentos marinos (Chan *et al.,* 2001) a suelos (Hanesch y Scholger, 2002; Hanesch *et al.,* 2003)

y zonas urbanas (Morris *et al.,* 1995). Esta aplicación se fundamenta en la generación de partículas altamente magnéticas (esférulas y cenizas magnéticas de Fe, óxidos de Fe) durante la quema de combustibles fósiles (Hullett *et al.,* 1980). Un ejemplo destacado de esta aplicación consiste en la monitorización de la contaminación atmosférica a través de la medida de las propiedades magnéticas de las hojas de los árboles, que actúan como muestreadores naturales de amplia distribución (Matzka y Maher, 1999; Dávila *et al.,* 2006). La asociación existente entre metales pesados y minerales magnéticos también ha permitido emplear las propiedades magnéticas como herramienta de monitorización en muchos ambientes sedimentarios (Scoullos y Oldfield, 1985).

Estos ejemplos son una pequeña muestras del rango de aplicaciones que se han desarrollado desde los estudios iniciales en los lagos británicos. La mayor parte de estos trabajos se basan en una interpretación cualitativa de las variaciones en las propiedades magnéticas. La tendencia actual de los trabajos de magnetismo ambiental consiste en establecer relaciones (semi)cuantitativas entre estas propiedades y los fenómenos ambientales de interés, de tal modo que sus ventajas técnicas sean un valor añadido a la información cuantitativa que proporcionen.

2.4. ORIGEN DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS

Las partículas magnéticas de estos sedimentos pueden originarse en una amplia variedad de ambientes:

Las rocas ígneas contienen habitualmente cantidades importantes de minerales magnéticos. La erosión de estas rocas y el consecuente transporte da lugar a que los minerales magnéticos existentes en la misma acaben depositándose en uno de los diversos medios sedimentarios existentes (marinos, lacustres, loess, etc.).

Las erupciones volcánicas son otra fuente importante de partículas magnéticas en los sedimentos (Haggerty, 1970). Generalmente estos materiales se identifican fácilmente y permiten, conocida la edad de

la erupción que los originó, desarrollar un marco cronológico en el que situar los sedimentos que los contienen. Este es el fundamento de la Tefrocronología.

La bioproducción de minerales magnéticos (*e.g.* magnetosomas bacterianos) es una fuente considerable de estos componentes en los sedimentos (Blakemore, 1975; Kirschvink, 1983; Lowenstam y Weiner, 1989). La importancia de este tipo de biominerales consiste en que, generalmente, son capaces de preservar de forma muy estable la remanencia adquirida debido al campo geomagnético durante (o poco tiempo después) su deposición en el sedimento. Este hecho es de extrema importancia en los estudios de paleomagnetismo.

El cambio en las condiciones fisicoquímicas del sedimento puede dar lugar a la alteración diagenética de los minerales originales. Los minerales magnéticos juegan un papel importante en estos procesos debido a que la neoformación y/o disolución de los mismos son comunes en este tipo de situaciones. El efecto de estos cambios sobre las propiedades magnéticas es crítico, llegando a eliminar por completo las características originales del sedimento.

El material magnético de origen cosmogénico es un componente importante de la roca o sedimento únicamente en áreas próximas a los cráteres de meteoritos (Smith, 1999).

Por último, las actividades humanas contribuyen de forma significativa a la composición magnética de los depósitos sedimentarios, especialmente desde el siglo XIX, tras la revolución industrial. Una buena parte de los deshechos industriales contienen cantidades importantes de partículas magnéticas, como es el caso de las esférulas magnéticas (Fig. 2.1) contenidas en las cenizas volantes procedentes de los procesos de combustión.

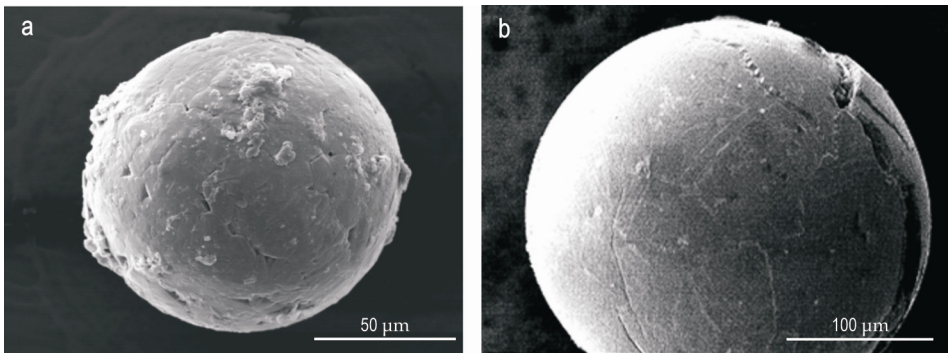


Figura 2.1. Posibles cenizas volantes magnéticas extraídas en sedimentos de la Ría de Pontevedra. (Tomado de López-Rodríguez *et al.*, 1999).

Casi todos los sedimentos contienen, al menos, cantidades traza de partículas o minerales ferromagnéticos *s.l.* y son susceptibles, por tanto, de ser estudiados mediante estas técnicas. Entre las importantes ventajas que éstas presentan se pueden destacar las siguientes:

La preparación previa es generalmente sencilla. En muchos casos se limita a obtener su peso.

La rapidez de las medidas permite analizar por completo un conjunto de muestras, por ejemplo de un testigo, en muy poco tiempo (minutos a horas).

Su gran sensibilidad permite que cantidades tan pequeñas como 1 ppm de magnetita se detecten con facilidad.

Las medidas, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas, no son destructivas. Es posible, por tanto, disponer de la misma muestra en caso de ser necesario realizar otros experimentos sobre el mismo material.

Por último, las medidas se suelen llevar a cabo sobre la muestra completa, sin procesar (*e.g.*, sin separación, disolución de una parte, etc.). Esto garantiza la representatividad de los datos obtenidos.

Como contrapartida a estos aspectos positivos es necesario mencionar una serie de desventajas que hay que tener en cuenta cuando se emplean estas técnicas. Primeramente, la interpretación que se deriva de estos estudios se obtiene a partir de unos constituyentes minoritarios (incluso traza) del material estudiado. Esta es una desventaja común a la mayoría de los indicadores ambientales, estén o no basados en propiedades magnéticas. Otro inconveniente consiste en que las señales características de los indicadores basados en propiedades magnéticas se pueden ver difuminadas cuando el material estudiado está compuesto por una mezcla de minerales magnéticos. Finalmente, es necesario destacar que no existe una relación biunívoca entre muchos de los parámetros magnéticos y las características de las partículas que los determinan. En muchos casos es recomendable incluir datos de otra naturaleza, tales como geoquímicos, bioestratigráficos, etc., para llevar a cabo una interpretación correcta de los resultados obtenidos.

2.5. PROPIEDADES Y TÉCNICAS MAGNÉTICAS DE UTILIDAD PARA EL MAGNETISMO AMBIENTAL

2.5.1. Diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo

La naturaleza atómica de la materia da lugar a que todas las sustancias presenten un comportamiento magnético característico. Este magnetismo se debe principalmente a la existencia en los átomos de partículas con carga eléctrica en movimiento. El momento magnético atómico se debe principalmente al desplazamiento orbital de los electrones y a su rotación (*spin* electrónico). Según la respuesta macroscópica observada en un material frente a la aplicación de un campo magnético externo se distinguen tres tipos de comportamiento: diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo.

El diamagnetismo es una característica universal de la materia. En presencia de un campo magnético externo, todas las sustancias responden

generando un campo de sentido opuesto al ambiental. La magnitud de esta respuesta es muy débil y proporcional a la del campo externo (Fig. 2.2a). A efectos prácticos, se denominan sustancias diamagnéticas a aquellas que exhiben exclusivamente este tipo de comportamiento, como por ejemplo el agua, cuarzo, calcita, etc.

Por el contrario, las sustancias paramagnéticas exhiben un comportamiento muy distinto. La respuesta de estas sustancias en presencia de un campo magnético externo consiste en la generación de un campo interno en el mismo sentido que el ambiental (Fig. 2.2b). Este comportamiento tiene su origen en la presencia de electrones desapareados en los átomos de estas sustancias, de tal modo que los momentos magnéticos debidos al *spin* electrónico no se cancelan mutuamente. El balance de este desequilibrio es la existencia en el átomo de un momento magnético neto. La magnitud del campo magnético debido únicamente al comportamiento paramagnético es unos dos órdenes de magnitud superior al causado por una sustancia diamagnética. De este modo, en los estudios de magnetismo ambiental, este tipo de comportamiento es más relevante que el diamagnetismo.

En una sustancia paramagnética, si el campo aplicado es suficientemente alto (~10^9 A/m) los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinearían con este campo externo, alcanzando así la saturación. En la práctica, los electroimanes convencionales son capaces de generar campos del orden de ~10^6 A/m, de modo que la relación que se observa en estas sustancias entre el campo aplicado y la imanación inducida es lineal.

En las sustancias ferromagnéticas, sin embargo, se observa que la imanación inducida sigue dos caminos diferentes según el campo externo se incremente o decremente, es decir, no es reversible. Se habla entonces de *histéresis magnética* (Fig. 2.2c). En este tipo de materiales, la saturación se produce típicamente a campos del orden de ~10^3 A/m. Al valor de imanación inducida en este punto se le denomina *magnetización de saturación* (M_s) (Fig. 2.2c).

Generalmente, el objeto de estudio del magnetismo ambiental son las sustancias ferromagnéticas, pues en ellas suele estar registrada la información ambiental. La característica más relevante de estos materiales es su capacidad para conservar un campo magnético propio tras la aplicación de un campo externo. A la imanación así generada se le denomina imanación remanente.

2.5.2. Histéresis magnética

La histéresis magnética es una característica importante de las sustancias ferromagnéticas, así como la existencia de una *imanación remanente* en ausencia de un campo externo. La imanación remanente que resulta de haber alcanzado previamente un campo M_s recibe el nombre de *imanación (magnetización) remanente de saturación* (M_{rs}) (Fig. 2.2c). Al campo necesario para reducir la imanación inducida hasta 0 se le denomina *campo coercitivo* (H_c), y al campo necesario para que la imanación remanente sea 0 se le denomina *campo coercitivo de remanencia* (H_{cr}).

En todas las sustancias ferromagnéticas $|M_{rs}| \leq |M_s|$ y $|H_{cr}| \geq |H_c|$. La explicación a este hecho hay que buscarla en la estructura microscópica de estas sustancias. Los diferentes momentos magnéticos individuales de un material ferromagnético no se distribuyen homogéneamente en todo su conjunto. Existen regiones, denominadas *dominios*, que presentan una imanación homogénea pero diferente a la de otros dominios existentes en la misma sustancia. Estos dominios están separados por las denominadas *paredes de Bloch*. En estas paredes, de unos 1000 Å de anchura en el caso de la magnetita, los momentos magnéticos individuales cambian gradualmente de orientación entre los valores correspondientes a los dominios adyacentes. Se habla de una partícula *monodominio* (*SD, Single-Domain*) cuando solamente existe una región de imanación homogénea.

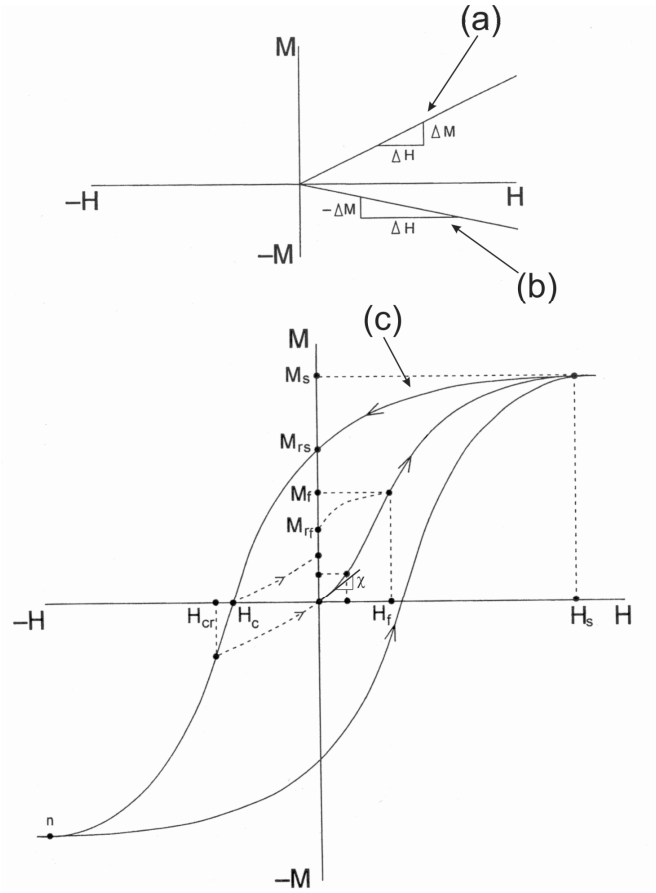


Figura 2.2. Comportamiento magnético frente a un campo externo de una sustancia diamagnética (a), paramagnética (b) y ferromagnética (c). En las sustancias ferromagnéticas se obtienen un ciclo de histéresis como el mostrado en la figura. (Modificado de Walden *et al.,* 1999).

Cuando la sustancia presenta 2 o más dominios (Fig. 2.3) se habla entonces de *multidominio* (*MD, Multidomain*). Un caso particular lo constituyen aquellas partículas MD constituidas por unos pocos dominios. Éstas presentan un comportamiento similar al de las partículas SD. Stacey (1963) acuñó el término *pseudo-monodominio* (*PSD, pseudo-single-domain*) para hacer referencia a este tipo de partículas. El rango de tamaños que corresponde a cada comportamiento depende tanto de la mineralogía como de la forma de la partícula (Thompson y Oldfield, 1986). En el caso de la magnetita, las partículas SD presentan tamaños entre ~0.03

µm y ~0.50 µm, las PSD varían entre ~0.50 µm y ~10 µm, y las partículas mayores de ~10 µm ya son completamente MD.

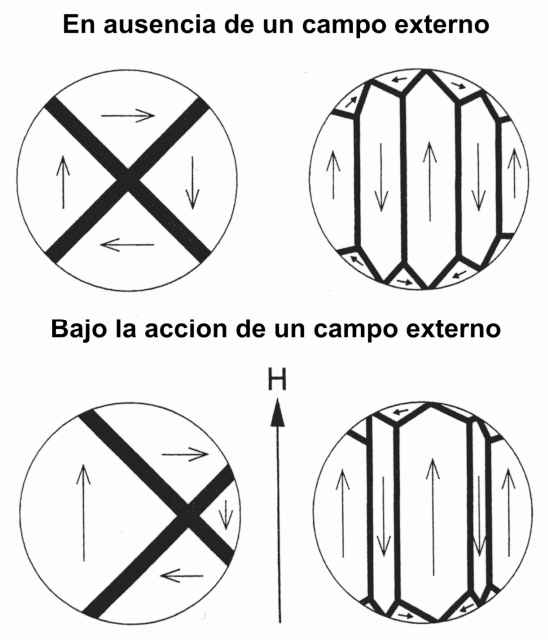


Figura 2.3. Disposición de los dominios en una partícula magnética esférica en campo nulo (a) o bajo la acción de un campo externo (b). (Tomado de Butler, 1992).

Bajo la influencia de un campo magnético externo, los dominios cuya magnetización sea paralela y de igual sentido a la del campo crecerán a expensas del resto de los dominios. Cuando cesa la actuación del campo externo se produce una reorganización de los dominios a fin de minimizar la energía. La consecuencia de este reajuste es que la imanación remanente es menor que la inducida.

En tamaños inferiores al umbral de monodominio (0.03 µm en el caso de la magnetita) se observa el comportamiento denominado *superparamagnetismo* (*SP*). Las partículas superparamagnéticas no son capaces de conservar remanencia a temperatura ambiente. La agitación térmica a esta temperatura es capaz de evitar el ordenamiento necesario para mantener una remanencia estable. Sin embargo, bajo la acción de un campo magnético externo, incluso de magnitud débil, estas partículas responden alineándose con él de forma masiva, dando lugar a una imanación inducida de gran intensidad relativa. Este hecho es de particular

importancia en el caso de la medida de la susceptibilidad magnética, de lo cual se hablará en detalle en el apartado 2.5.2.2.

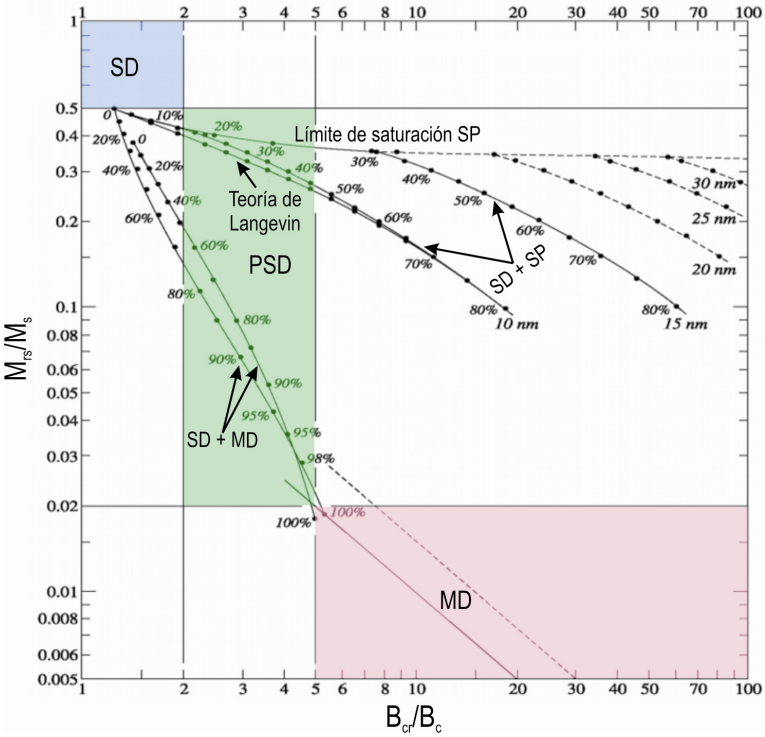


Figura 2.4. Diagrama de Day en el que se muestran los distintos límites de mezcla entre partículas SD, MD y SP. (Modificada de Dunlop, 2002a).

La forma de un ciclo de histéresis va a estar altamente condicionada por el tamaño de grano magnético (*i.e.* estado de dominio). En este sentido, Day *et al.* (1977) propusieron la utilización del denominado *diagrama de Day* (Fig. 2.4) como herramienta diagnóstica del tamaño de grano de los minerales magnéticos. Estos autores llevaron a cabo una calibración de los datos de histéresis elaborada a partir del análisis de material con tamaño magnético conocido y concluyeron que los datos se agrupaban a lo largo de una banda estrecha, que se podía caracterizar basándose en los valores de M_{rs}, M_s, H_{cr} y H_c. A partir de la medida de estos parámetros sería posible, por tanto, obtener información acerca del estado de dominio de las partículas magnéticas existentes en una determinada muestra.

La interpretación de estos diagramas no es tan directa. Tauxe *et al.* (1996) demostraron que las mezclas de minerales con estados de dominio distintos pueden dar lugar a ciclos de histéresis similares. En un diagrama de Day estas curvas se representarían en el mismo punto, proporcionando una información relativa al tamaño de grano incorrecta. Recientemente, Dunlop (2002a; 2002b), estableció nuevas líneas de interpretación de este tipo de diagramas basándose en el análisis de curvas de histéresis teóricas y resultados experimentales. Este autor propone la interpretación de los resultados basándose en una serie de *curvas de mezcla* (Fig. 2.4). Estas curvas representan los valores resultantes de combinar diferentes proporciones de dos componentes (SD+MD o SD+SP).

Reducir el ciclo de histéresis a la relación existente entre estos cuatro parámetros conlleva perder una parte importante de la información que contienen. Diferentes autores han desarrollado métodos de análisis basados en diversas técnicas, como pueden ser el análisis de Fourier (Jackson *et al.,* 1990), el ajuste de funciones analíticas (Von Dobeneck, 1996) o la descomposición en contribuciones parciales de material SP y SD (Tauxe *et al.,* 1996).

2.5.2.1. FORC

Al someter un material a un campo suficientemente alto como para que se produzca su saturación, y a continuación se le aplica un campo negativo H_r para posteriormente volver de modo progresivo hasta un campo H_a, se obtienen las denominadas Curvas Invertidas de Primer Orden (*First Order Reversal Curves, FORC*) (Mayergoyz, 1986) (Fig. 2.5a). La magnetización medida en un FORC originado desde un campo negativo H_r a un campo H_a se denota de la forma $M(H_r, H_a)$, donde H_a>H_r. La diferencia existente entre curvas sucesivas obtenidas a partir de distintos H_r y H_a es debida a cambios irreversibles en la estructura microcoercitiva del material y a sus interacciones magnéticas.

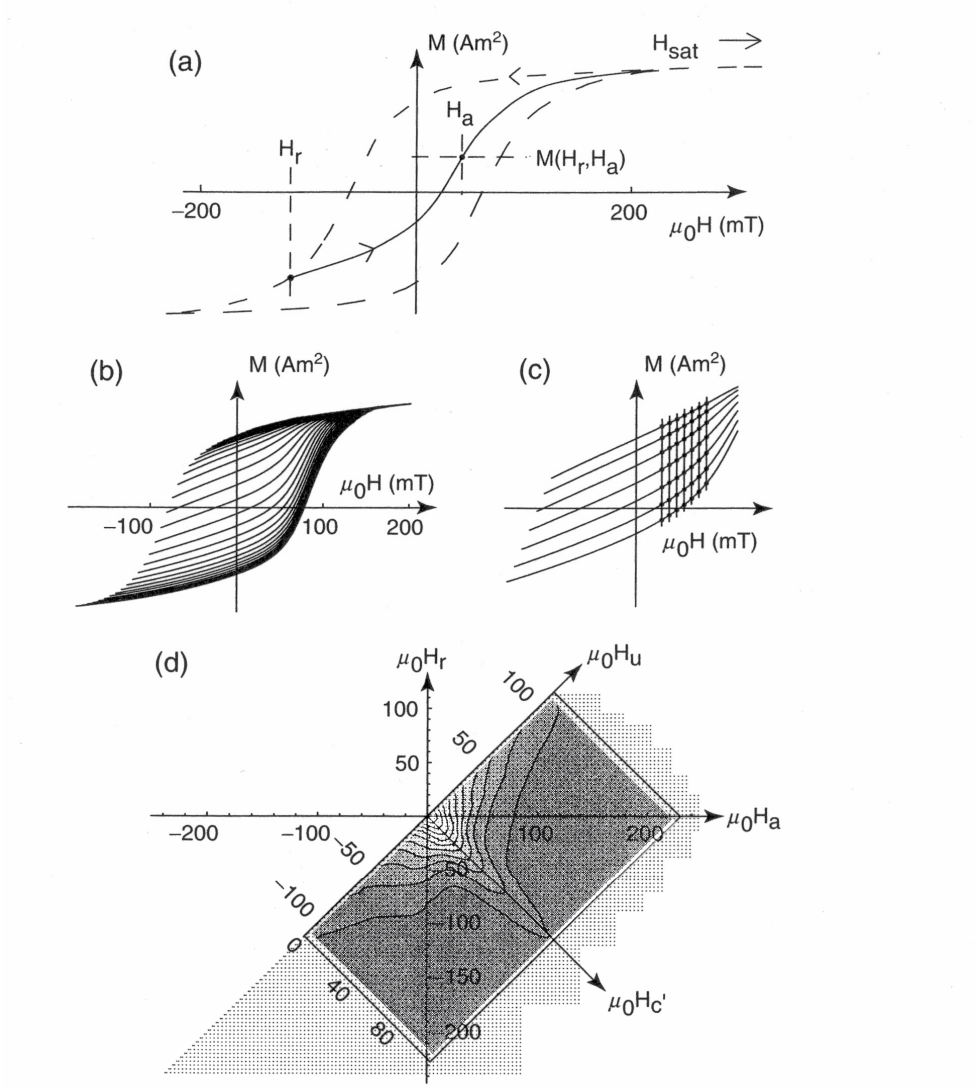


Figura 2.5. La construcción de un diagrama de FORC consta de las siguientes etapas. (a) La muestra se somete a un campo H_r tras saturarla previamente. A continuación se mide la magnetización en continuo mientras se incrementa el campo hasta un valor H_a. (b) Se muestra el conjunto de curvas de histéresis obtenidas a partir de una muestra de disquete variando H_r y H_a. (c) Se obtiene el valor de la magnetización de cada curva de histéresis individual a intervalos de campo iguales. (d) A partir de estos datos equiespaciados se obtiene la distribución FORC en el nuevo sistema de coordenadas H_u, H_c'. (Modificado de Roberts *et al.,* 2000).

Estas curvas se representan habitualmente en forma de isolíneas, (Pike *et al.,* 1999; Roberts *et al.,* 2000) en los denominados diagramas de FORC (Figs. 2.5b-

d). Esta conversión permite una mejor visualización e interpretación de los resultados.

La distribución de FORC se define como la segunda derivada mixta de la magnetización respecto al campo H_r y H_a: $\rho(H_r, H_a) \equiv -\frac{\partial^2 M(H_r, H_a)}{\partial H_r H_a}$

A la hora de representar la distribución es conveniente realizar los siguientes cambios de coordenadas (Fig. 2.5d):

$$H_u = (H_a + H_r)/2 \qquad \text{(ec. 2.1)}$$

$$H_{c'} = (H_a - H_r)/2 \qquad \text{(ec. 2.2)}$$

$H_{c'}$ representa la microcoercitividad y se sitúa en el eje de abscisas. En ordenadas se representa H_u, y sus variaciones son debidas a la presencia de interacciones magnéticas.

En su estado actual, los diagramas de FORC permiten describir de forma cualitativa los resultados obtenidos. La identificación de partículas magnéticas en estado de dominio SD, SP y MD es otra de las grandes ventajas de esta técnica, pues incluso es posible identificar su presencia en rocas o sedimentos multicomponente.

El completo desarrollo de esta técnica en el futuro próximo permitirá una aplicación con fines más cuantitativos que contribuirán a mejorar sus aplicaciones en múltiples disciplinas y en particular al magnetismo ambiental (Pike *et al.*, 2001).

2.5.2.2. Susceptibilidad magnética

A la relación existente entre el campo aplicado y la magnetización inducida en la región inicial de un ciclo de histéresis (típicamente <1mT) se denomina susceptibilidad magnética de campo bajo, susceptibilidad magnética inicial o simplemente susceptibilidad magnética (Fig. 2.2c).

$$\kappa = \frac{M}{H} \qquad \text{(ec. 2.3)}$$

Este parámetro se denota como κ cuando su valor se expresa por unidad de volumen. En esta forma sus unidades son SI (*Sistema Internacional*). Es frecuente referir el valor de la susceptibilidad a la masa de la muestra medida. En ese caso se expresa como χ, y sus unidades son Am^2/kg.

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \qquad \text{(ec. 2.4)}$$

En las muestras naturales, la susceptibilidad magnética depende principalmente de la composición mineralógica y de la concentración, y de forma secundaria del tamaño y la forma de estos componentes. La influencia sobre este parámetro de las partículas de tamaño SP constituye una excepción a la influencia minoritaria del tamaño sobre el valor de este parámetro, donde la susceptibilidad puede alcanzar valores hasta 20 veces mayores que la correspondiente a partículas SD o MD.

La presencia de partículas SP se determina habitualmente a partir de la medida de la susceptibilidad magnética a 470 Hz (*LF, low frequency*) y 4700 Hz (*HF, high frequency*). En la frecuencia más alta, las partículas SP se comportan como SD, reduciéndose así el valor de la susceptibilidad (Stephenson, 1971a; Stephenson, 1971b). Esta reducción se expresa como un porcentaje según la expresión siguiente:

$$\chi_{fd}(\%) = \frac{\chi_{470Hz} - \chi_{4700Hz}}{\chi_{470Hz}} \times 100 \qquad \text{(ec. 2.5)}$$

El subíndice *fd* proviene del inglés "*frequency dependent*". El valor máximo de χ_{fd} para magnetita se ha calculado (Dearing *et al.*, 1996) en 16%, y en 14% para maghemita.

Hay que tener en cuenta que según la teoría de Néel de relajación magnética, esta técnica solamente detecta granos de entre 18 y 20 nm (Banerjee *et*

al., 1981), pese a que el rango de tamaños SP para magnetita a 300 K es entre 0 y 30 nm (Fig. 2.6). Existen técnicas alternativas para la determinación del contenido total de granos SP en una muestra, como la propuesta por Bógalo *et al.* (2001), consistente en determinar la diferencia entre la adquisición de remanencia magnética isotérmica (IRM) a temperatura ambiente y a la temperatura del N líquido (-196 ºC).

La susceptibilidad magnética se emplea en un gran número de disciplinas relacionadas con el medio ambiente. Su interpretación se hace habitualmente en términos de la concentración de minerales magnéticos, en concreto magnetita. Aunque a priori se trata de una interpretación demasiado simple, hay que tener en cuenta que la magnetita es el mineral magnético más abundante en la superficie terrestre, y que una concentración del orden del 1% de magnetita en una muestra domina por completo la señal magnética medida.

En ocasiones es preciso conocer la susceptibilidad debida únicamente a las sustancias ferrimagnéticas. Esta contribución se puede determinar sustrayendo a la susceptibilidad de campo bajo el valor de la denominada susceptibilidad de campo alto, χ_{hifi}, definida como la pendiente de la parte cerrada del ciclo de histéresis. Este parámetro representa la susceptibilidad magnética debida a sustancias paramagnéticas y antiferromagnéticas. La expresión que las relaciona es la siguiente:

$$\chi_{ferri} = \chi - \chi_{hifi} \qquad \text{(ec. 2.6)}$$

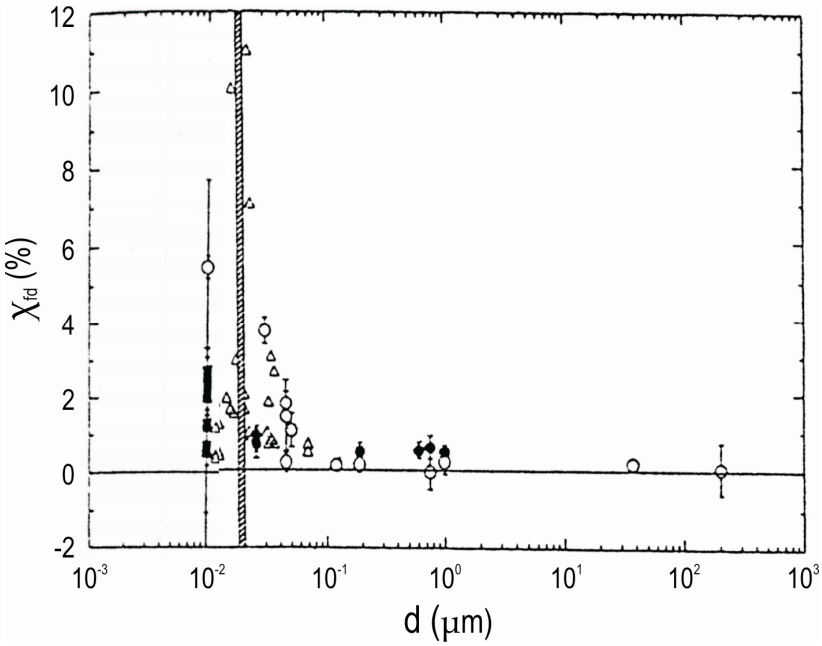


Figura 2.6. Según la teoría de Néel, la χ_{fd} obtenida empleando las frecuencias habituales de 0.47 y 4.7 kHz solamente es capaz de detectar partículas magnéticas en un rango de tamaños entre 18 y 20 nm. (Tomado de Banerjee *et al.*, 1993).

2.5.3. Curvas de Curie

La temperatura a partir de la cual desaparece el ordenamiento magnético de los átomos de un material ferromagnético se denomina temperatura de Curie. En el caso de los minerales antiferromagnéticos se denomina temperatura de Néel, aunque en la práctica se emplea la temperatura de Curie indistintamente. Este valor es característico de cada mineral, y por ello se emplea como herramienta para identificar las fases magnéticas presentes.

La determinación de este punto se lleva a cabo estudiando la variación de la M_s de una muestra con la temperatura. Dada la dificultad para generar campos que saturen los minerales antiferromagnéticos, normalmente se saturan solo los ferrimagnéticos.

El procedimiento experimental más extendido consiste en registrar la variación de la susceptibilidad magnética de una muestra a medida que se calienta

hasta *ca.* 700 ºC y posteriormente mientras se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (Thompson y Oldfield, 1986). En algunas ocasiones es interesante obtener un conocimiento preciso de las alteraciones mineralógicas que tienen lugar como consecuencia de este aumento de temperatura. En estos casos la muestra se somete a varios ciclos de calentamiento y enfriamiento, alcanzando en cada ciclo una temperatura progresivamente mayor.

Habitualmente se emplean estas curvas, denominadas *curvas de Curie* como herramienta para identificar la mineralogía magnética presente en una muestra. Sin embargo, los diferentes grados de sustitución de los minerales magnéticos, sus soluciones sólidas y la alteración de estos minerales como consecuencia del calentamiento hacen que esta identificación no sea determinante en muchos casos.

2.5.4. Remanencia

Muchos de los parámetros habituales en magnetismo de rocas y magnetismo ambiental se basan en la capacidad de las sustancias ferromagnéticas de conservar una magnetización en ausencia de un campo externo. Esta remanencia magnética puede ser de origen natural, en cuyo caso se denomina NRM, o artificial, siendo las más comunes en los estudios de magnetismo ambiental la *remanencia magnética anhisterética* (*ARM*) y la *remanencia magnética isotérmica* (*IRM*).

2.5.4.1. NRM

Aunque este tipo de remanencia es la base de los trabajos de paleomagnetismo, en los estudios de magnetismo ambiental no es un parámetro empleado con frecuencia, empleándose mayoritariamente como un indicador de concentración de minerales magnéticos.

2.5.4.2. ARM

Si se somete un material a la acción de un campo alterno decreciente (AF) con un campo continuo (DC) superpuesto, éste adquiere una *magnetización*

remanente anhisterética (*ARM*). En estas condiciones, el campo AF se incrementa progresivamente hasta un valor máximo y se disminuye a continuación del mismo modo hasta 0 mT (Fig. 2.7). Este procedimiento moviliza los momentos magnéticos de las partículas cuya sensibilidad a los campos magnéticos, o coercitividad magnética, es menor que el campo máximo aplicado. El campo DC, que generalmente se genera con una intensidad similar a la del campo geomagnético (~30 a ~60 μT), provoca una asimetría en el campo AF, cuyo resultado final es la adquisición por parte del material de un momento magnético neto, la ARM. Con el fin de comparar los resultados obtenidos empleando diferentes campos DC es frecuente normalizar este parámetro dividiendo la imanación generada por el campo DC aplicado. El valor así obtenido se denomina *susceptibilidad de la remanencia magnética anhisterética* (κ_{ARM} o χ_{ARM}, según se exprese por unidad de volumen o de masa, respectivamente).

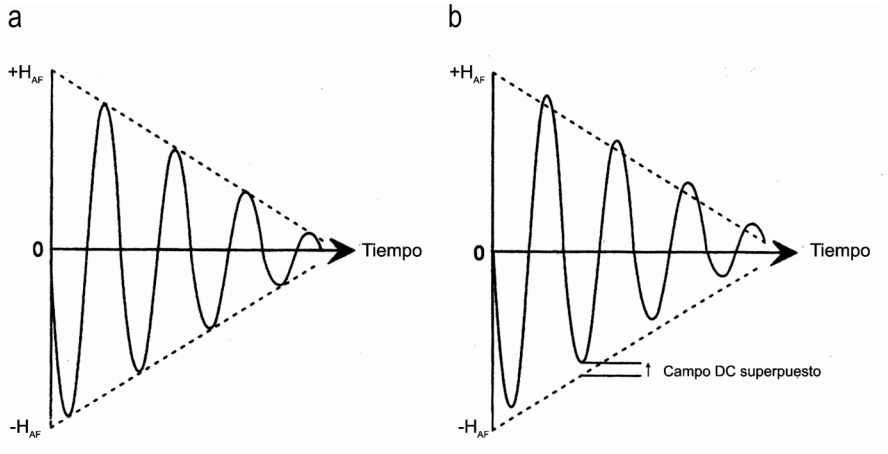


Figura 2.7. (a) Durante una desimanación AF se hace oscilar el campo entre valores positivos y negativos a la vez que su intensidad decrece desde un campo pico. (b) Al superponer un campo DC al campo AF se origina una asimetría que da lugar a la generación de una ARM en la partícula sometida a la acción de estos campos. (Modificado de Walden *et al.,* 1999).

Banerjee *et al.*, (1981) y King *et al.,* (1982) propusieron la utilización de un diagrama de χ_{ARM} frente a χ como herramienta de estimación del tamaño de grano magnético ("*King plot*") (Fig. 2.8). Esta aplicación se basa en la adquisición

preferente de ARM por parte de partículas SD o PSD pequeñas y en la mayor contribución a la χ por parte de las partículas MD o PSD mayores.

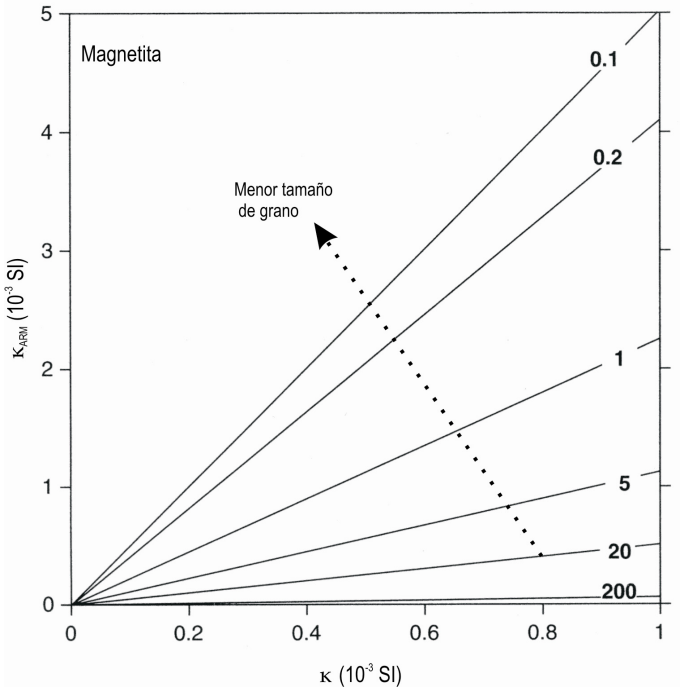


Figura 2.8. Es posible estimar el tamaño de las partículas magnéticas a partir de la relación existente entre su κ_{ARM} y κ. El diagrama resultante se denomina King plot. En la figura se muestran los límites de tamaño para partículas de magnetita. (Modificado de King *et al.,* 1982).

La presencia de partículas SP complica la interpretación de este diagrama dada su alta contribución a la χ combinada con la incapacidad de conservar remanencia. El efecto que produce la presencia de este tipo de partículas es un mayor tamaño de grano aparente, llegando incluso a interpretarse como MD.

Recientemente, Sagnotti *et al.* (2003), en un experimento de intercalibración de la χ y la χ_{ARM} llevado a cabo entre distintos laboratorios, demostraron que la tasa de caída del campo alterno durante la generación de la ARM daba lugar a un amplio rango de valores de χ_{ARM} para una misma muestra. Una de las conclusiones de este trabajo pone de manifiesto la necesidad de

estandarizar los mecanismos de producción de la ARM para que esta herramienta pueda ser empleada de un modo riguroso.

2.5.4.3. IRM

Una sustancia ferromagnética bajo la acción de un campo magnético DC a temperatura constante adquiere una *imanación remanente isotérmica* (*IRM*).

La adquisición escalonada de IRM es uno de los métodos más habituales en magnetismo de rocas y magnetismo ambiental. Los instrumentos habitualmente disponibles en los laboratorios para llevar a cabo este procedimiento alcanzan campos máximos del orden de 1 a 3 T. Estos campos son suficientes para alcanzar la saturación de la IRM (SIRM) de la práctica totalidad de las sustancias ferromagnéticas, con la excepción de goetita (Dekkers, 1988) y algunos tipos de hematites.

Las curvas de adquisición de IRM resultantes se emplean habitualmente como una medida del espectro de coercitividades de una mezcla magnetomineralógica (Dunlop y Özdemir, 1997). Esta misma información se podría obtener a partir de la desimanación AF de la SIRM, pero en la práctica esto solo es posible en partículas SD cuya anisotropía magnética sea moderada y donde la interacción magnética sea prácticamente inexistente.

Esta dependencia del espectro de coercitividades permite utilizar este tipo de curvas como una herramienta de identificación magnetomineralógica. Los minerales de baja coercitividad, como la magnetita, presentan curvas de adquisición de IRM cuya pendiente inicial es típicamente muy pronunciada y con campos de saturación inferiores a 300 mT. Los minerales de alta coercitividad, como la hematites y la goetita, por el contrario, presentan una pendiente inicial mucho más suave y no se suelen saturar a los campos máximos habituales (Fig. 2.9).

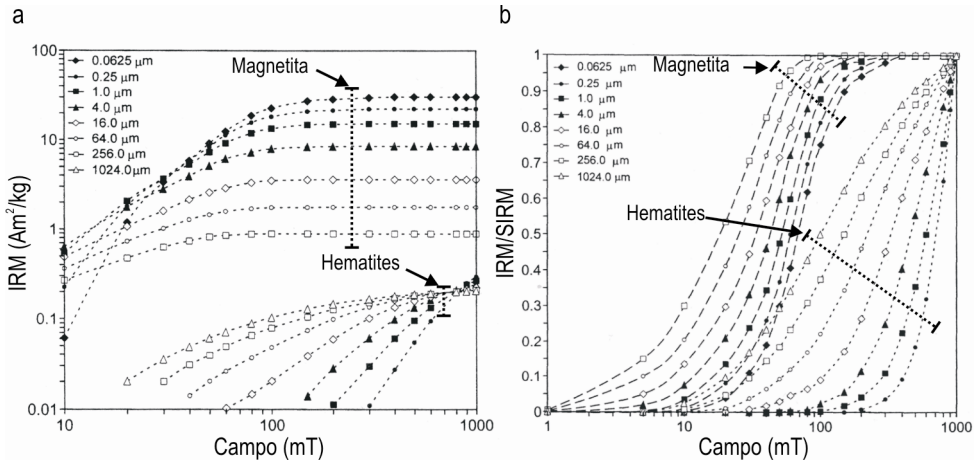


Figura 2.9. Curvas de adquisición de IRM para diferentes tamaños de partícula de magnetita y hematites. (a) Resultados normalizados al peso. (b) Curvas normalizadas al valor máximo de IRM. (Modificado de Walden *et al.*, 1999).

La desimanación, tanto AF como térmica, de la SIRM, así como la reimanación DC en campos negativos (*BF, Back Field*) son técnicas habituales en los estudios de magnetismo ambiental. Estos procedimientos permiten el cálculo de parámetros como la H_{cr}, la *relación de Wohlfarth* (Wohlfarth, 1958; Cisowski, 1981; Cisowski, 1981) y la obtención de parámetros de remanencia normalizados, como los S-ratio (Stober y Thompson, 1979) y la HIRM (King y Channell, 1991).

2.5.4.4. Desimanación de la SIRM

La desimanación térmica de la SIRM se emplea a menudo como herramienta diagnóstico de la mineralogía magnética dominante en una muestra. El fundamento de esta aplicación reside en la identificación de la temperatura de Curie característica de cada mineral. Lowrie (1990) propuso un método basado en la desimanación térmica de una muestra imanada con campos de baja, media y alta intensidad a lo largo de tres direcciones ortogonales. La selección de los campos se hace en función del espectro de coercitividades de los minerales habituales, i.e. campos altos (> 1T) para imanar hematites y goetitas, y campos bajos (< 0.1T) para imanar los minerales de baja coercitividad, principalmente magnetita.

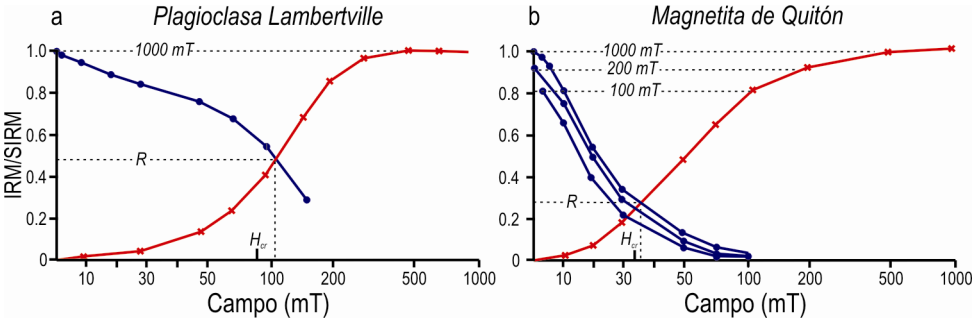


Figura 2.10. Curvas de adquisición y desimanación AF de una IRM impartida a una muestra de materiales que no interactúan (a) en contraste con otros fuertemente interactivos (b). El punto de corte entre ambas curvas, el factor R, indica el grado de interacción como la desviación respecto a 0.5, el valor ideal resultante en ausencia de interacción. (Modificado de Cisowski, 1981).

Si los minerales magnéticos de una muestra no interaccionan entre si, la forma de la curva de desimanación AF de la IRM debería ser inversa a la de adquisición, para un mismo campo máximo AF/IRM. Los trabajos de Wohlfarth (1958) y Cisowski (1981) propusieron el empleo del denominado *factor R* o *relación de Wohlfarth*, como una medida del grado de interacción (Fig. 2.10). Este factor se define como el valor de imanación o desimanación normalizada en el que las curvas de adquisición y desimanación se cruzan. Si no hay interacción, y dado que las curvas en este caso serían imagen especular la una de la otra, este factor debería ser igual a 0.5. Cuando se produce interacción entre las partículas magnéticas se obtiene un valor distinto de 0.5, como en el caso de la existencia de cadenas de magnetosomas, de origen bacteriano.

2.5.4.5. Reimanación DC en campo negativo

Una vez alcanzada la SIRM de una muestra se puede someter a un proceso de adquisición de IRM en campo negativo (BF), generalmente girando la muestra 180º. La curva de reimanación resultante debería ser una imagen antisimétrica de la curva de adquisición, incrementada en un factor 2 (Fig. 2.11).

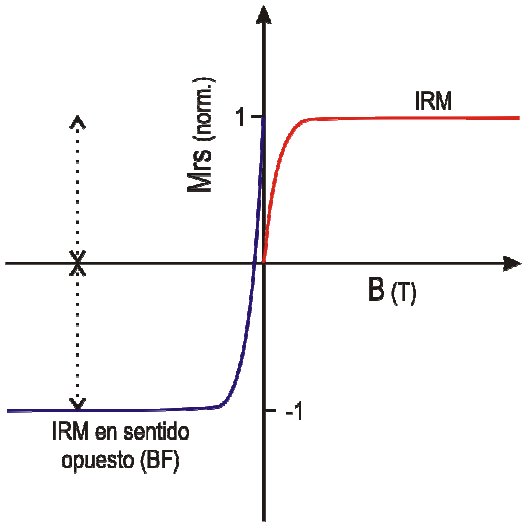


Figura 2.11. Curva de adquisición de IRM (rojo) y desimanación DC en sentido opuesto (BF). La forma de la curva desimanada es igual pero aumentada en un factor 2 respecto de la curva de adquisición.

A partir de los datos de reimanación es posible calcular la H_{cr}, como el campo que es necesario aplicar para que la imanación resultante sea 0. Otros parámetros que se pueden calcular a partir de estos datos son los S-ratio, la HIRM y la MIRM, descritos a continuación.

S-ratio

La contribución relativa a la IRM por parte de minerales de alta (hematites, goetita) y baja coercitividad (magnetita) se puede estimar a través del denominado S-ratio. Este cociente relaciona la remanencia obtenida a un campo BF determinado, habitualmente -100 y/o -300 mT, con la SIRM. Stober y Thompson (1979) definieron este índice por primera vez como:

$$S_{-0.1T} = -\frac{IRM_{-0.1T}}{SIRM} \qquad \text{(ec. 2.7)}$$

Este parámetro varía entre -1 cuando la muestra está dominada por minerales de baja coercitividad y 1 en caso contrario. Además de la mineralogía, el tamaño de grano juega un papel relevante en este parámetro. Las partículas SD

presentan habitualmente coercitividades elevadas, llegando incluso en el caso de magnetita SD a ser necesarios 300 mT para alcanzar su saturación. Esta influencia se puede eliminar empleando el $S_{-0.3T}$ (Bloemendal *et al.*, 1988):

$$S_{-0.3T} = -\frac{IRM_{-0.3T}}{SIRM} \qquad \text{(ec. 2.8)}$$

Bloemendal *et al.* (1992) redefine este cociente como:

$$S_{-0.3T} = \left(1 - \frac{IRM_{-0.3T}}{SIRM}\right)/2 \qquad \text{(ec. 2.9)}$$

En este caso se obtiene un rango de valores entre 0, dominado por partículas de alta coercitividad, y 1 en caso contrario. Esta definición ha alcanzado gran popularidad (Kruiver y Passier, 2001) debido a que, en ausencia de interacción magnética, es equivalente al denominado S'-ratio, obtenido a partir de los datos de adquisición de IRM:

$$S'_{0.3T} = \frac{IRM_{0.3T}}{SIRM} \qquad \text{(ec. 2.10)}$$

HIRM y MIRM

La fracción de IRM debida a minerales de alta coercitividad (>300 mT) se puede calcular a partir de la *imanación remanente isotérmica dura* (*HIRM*) (Robinson, 1986; Bloemendal *et al.*, 1992):

$$HIRM = \frac{SIRM + IRM_{-0.3T}}{2} \qquad \text{(ec. 2.11)}$$

Este parámetro depende de la concentración de minerales de alta coercitividad, y por tanto, una vez identificado el mineral responsable puede servir como indicador de la concentración de este mineral.

Yamazaki *et al.* (2003) se han basado en este parámetro para estimar la contribución de minerales de coercitividad media (100-300 mT) calculando la *imanación remanente isotérmica media* (*MIRM*):

$$MIRM = \frac{SIRM + IRM_{-0.1T}}{2} - HIRM \qquad \text{(ec. 2.12)}$$

La influencia del tamaño de grano magnético sobre la H_{cr} juega un papel significativo en este rango de coercitividades. Esto dificulta la interpretación de este parámetro en términos de mineralogía exclusivamente. Pese a ello, y combinado con otras técnicas permite identificar procesos como la diagénesis temprana, donde la autigénesis de sulfuros de Fe ferrimagnéticos de coercitividad media, como la greigita, es un fenómeno frecuente (Canfield y Berner, 1987; Leslie *et al.,* 1990a; Leslie *et al.,* 1990b; Roberts y Turner, 1993).

2.5.4.6. Separación de componentes

A partir de los datos de adquisición o desimanación de la IRM es posible estimar la contribución de las componentes magnéticas individuales existentes en una mezcla multimineralógica.

Robertson y France (1994) se basaron en el hecho de que las curvas de adquisición de IRM de minerales magnéticos aislados se ajustaban generalmente a una *curva acumulativa log-normal* (CLG). Estos autores ajustaron las diferentes componentes de una mezcla magnética mediante curvas CLG independientes, correspondientes a cada una de las fases magnéticas presentes. Cada una de estas curvas caracteriza una componente magnética en base a su SIRM y a su espectro de coercitividades, representado por su coercitividad media ($B_{1/2}$) y su dispersión asociada (DP, *Dispersion Parameter*). Uno de los requisitos más importantes a la hora de aplicar los métodos de separación es la adición lineal de las CLG. Esta asunción únicamente es cierta en ausencia de interacciones magnéticas en la muestra.

Kruiver *et al.,* (2001) desarrollaron un método basado en el ajuste por adición lineal de CLG con el campo a escala logarítmica (Fig. 2.12). En su método se lleva a cabo un ajuste visual interactivo. Es necesario estimar a priori el número de componentes independientes y proporcionar valores de SIRM, B1/2 y DP. El número de componentes se puede estimar a partir de la *gráfica de adquisición*

estandarizada (SAP) donde cada componente individual aparece representada como una línea recta con las ordenadas en escala probabilística. El mejor ajuste se obtiene por minimización de la varianza de los residuos de los diferentes ajustes

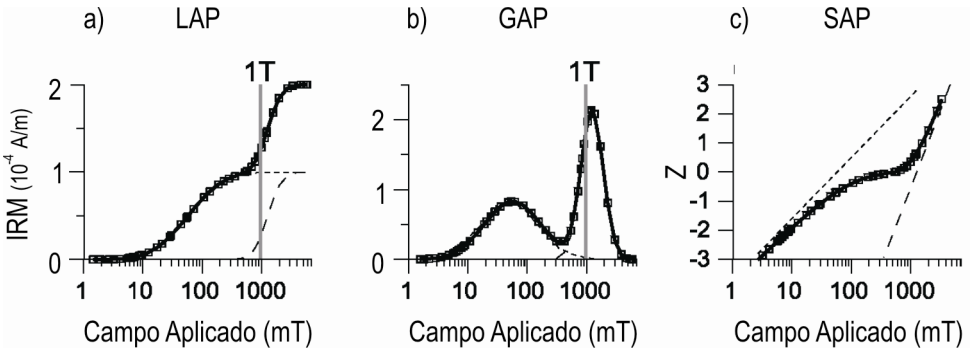


Figura 2.12. Datos de adquisición de IRM obtenidos a partir de un modelo de mezcla de una componente de magnetita (línea de trazos cortos) y otra de goetita (línea de trazos largos). Los cuadrados representan los datos obtenidos a partir del modelo. Estos datos se han procesado siguiendo el método de análisis de componentes magnéticas basado en las curvas de adquisición de IRM desarrollado por Kruiver *et al.,* 2001. (a) Gráfico de adquisición lineal (LAP). (b) Se calcula el gradiente de la adquisición y se obtiene el gráfico del gradiente de adquisición (GAP). (c) Finalmente se obtiene en escala de probabilidades el diagrama de adquisición estandarizado (SAP), con la asignación de las puntuaciones Z, equivalentes a desviaciones estándar. (Modificado de Kruiver *et al.,* 2001).

Recientemente, Egli (2003), presentó un método no dependiente de asunciones previas acerca del número y características de las componentes de coercitividad independientes. En su algoritmo, las curvas de adquisición o desimanación de la ARM o la IRM se linealizan reescalando los ejes correspondientes al campo y a la magnetización. Tras un filtrado que elimina los errores de medida se lleva a cabo el ajuste de las distribuciones de coercitividad. Con este método es posible incluso separar componentes con un grado de solapamiento elevado, basándose en un test de bondad de ajuste χ^2 de Pearson. La separación y estimación precisa se lleva a cabo usando funciones generales sesgadas de distribución gausiana (*Generalized Skewed Gaussian Distribution Functions*).

A pesar del gran desarrollo de estos métodos en los últimos tiempos, e incluso con un tratamiento cuidadoso de los datos, en muchos casos no es posible obtener una solución única que se ajuste a nuestra mezcla magnética.

2.6. INTEGRACIÓN DE LOS DATOS MAGNÉTICOS CON OTRO TIPO DE DATOS

En ocasiones no es posible obtener conclusiones fiables basándose exclusivamente en los datos obtenidos mediante el empleo de las técnicas propias del magnetismo ambiental. En este tipo de situaciones, la combinación de parámetros magnéticos con otro tipo de parámetros más asentados como datos geoquímicos (Robinson y Sahota, 2000; Robinson *et al.,* 2000; Richter *et al.,* 2001; Larrasoaña *et al.,* 2003), sedimentológicos (Rubio *et al.,* 2001), hidrodinámicos (Rey *et al.,* 2005), isotópicos (Bloemendal *et al.,* 1988; Kissel *et al.,* 1999), etc., pueden ayudar a refinar y validar las interpretaciones y conclusiones obtenidas a partir de los datos magnéticos.

A medida que progrese el conocimiento detallado de los mecanismos de adquisición y preservación del campo magnético en los minerales ferrimagnéticos, y los procesos a los que se ven sometidos a lo largo de su historia, será posible desarrollar técnicas magnéticas cuyos resultados se puedan interpretar de forma independiente, con las ventajas que esto supone, especialmente en lo referente a coste, tiempo e inalteración de las muestras tras su estudio.

2.7. SÍNTESIS DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y PARÁMETROS CONSTRUIDOS

La siguiente tabla (Tabla. 2.1) recoge de forma simplificada los parámetros magnéticos básicos y construidos junto con una breve descripción de su significado y su interpretación más general.

Tabla 2.1. Interpretación simplificada de las propiedades magnéticas básicas y construidas empleadas en esta tesis.

	Propiedad		Interpretación
Propiedades Básicas ("Bulk")	Susceptiblidad Magnética (κ)	Concentración	Medida de la concentración de partículas ferrimagnéticas y antiferromagnéticas. Las partículas de tamaño SP incrementan sensiblemente su valor. La contribución para- y diamagnética adquiere importancia cuando la concentración de ferromagnéticos es baja.
	Remanencia Magnética Natural (NRM)		Es la remanencia adquirida debido al campo geomagnético. Depende de las características del campo geomagnético, de la mineralogía, el tamaño de grano y el mecanismo de adquisición.
	Remanencia Magnética Isotérmica (IRM)		Imanación adquirida tras la exposición a un campo magnético artificial. A campos suficientemente altos (generalmente > 1T) se denomina SIRM (IRM de saturación). Proporcional a la concentración de partículas ferromagnéticas. Es inversamente proporcional al tamaño, aunque esta dependencia es secundaria.
	Remanencia Magnética Anhisterética (ARM)		Proporcional a la concentración de partículas ferromagnéticas. Las partículas pequeñas (< 10 μm) adquieren mayor remanencia. Esta influencia del tamaño es mayor que en la IRM. Cuando se expresa su valor normalizado por el campo DC superpuesto empleado se denomina susceptibilidad de la ARM.
	Susceptibilidad Magnética Anhisterética (κ_{ARM} o X_{ARM})		
	Temperatura de Curie/Néel	Mineral.	Temperatura a la cual desaparece el ordenamiento atómico responsable de la remanencia, con la consecuente reducción de la imanación. Depende de la mineralogía magnética.
Parámetros Construidos	S-ratios ($S_{-0.1T}$, $S_{-0.3T}$)	Mineralogía	Relación entre la imanación adquirida en un campo negativo, típicamente -0.1 y -0.3 T, y la SIRM. Dependen principalmente de la mineralogía y secundariamente del tamaño cuando se emplean campos bajos, como -0.1T
	Remanencia Magnética Isotérmica "Dura" (HIRM) y "Media" (MIRM)		Medida de la concentración de minerales de alta (HIRM) y media coercitividad (MIRM). Para el cálculo de la HIRM se emplean campos de -0.3T, y para la MIRM -0.1T.
	κ_{ARM}/κ	Tamaño	Se emplea como indicador de cambios en el tamaño de grano, especialmente en tamaños < 10 μm. La concentración de paramagnéticos y diamagnéticos puede desvirtuar su aplicación si su concentración es elevada.
	SIRM/ κ		Se emplea como indicador de cambios en el tamaño de grano. La concentración de paramagnéticos y diamagnéticos puede desvirtuar su aplicación si su concentración es elevada.
	ARM /SIRM		Se emplea como indicador de cambios en el tamaño de grano. Solo depende de los minerales ferromagnéticos. Los paramagnéticos y diamagnéticos no alteran su valor.
	Susceptibilidad dependiente de la frecuencia (κ_{fd})		Proporcional a la concentración de partículas SP. Si ésta es elevada limita la aplicación de relaciones como κ_{ARM}/κ o SIRM/ κ.
	Parámetros de Histéresis (M_{rs} / M_s y B_{cr} / B_c)		Las relaciones entre los parámetros de histéresis Mrs/Ms y Bcr/Bc dependen principalmente del tamaño de grano. La mineralogía magnética también influye en los valores obtenidos.

Minerales Magnéticos

Capítulo 3

Capítulo 3

Minerales Magnéticos

El Fe es el elemento que más contribuye a las propiedades magnéticas de la materia. Casi un 5% de la corteza terrestre está compuesta por este elemento (Fig. 3.1). Sería de esperar, por tanto que ésta presentara características magnéticas notables. Sin embargo, tan solo un pequeño porcentaje de los minerales de Fe presentan propiedades magnéticas significativas y de utilidad para las ciencias de la Tierra, particularmente para el paleomagnetismo, magnetismo de rocas o magnetismo ambiental.

Los minerales más relevantes para los estudios de magnetismo ambiental se pueden agrupar en óxidos, oxihidróxidos y sulfuros de Fe.

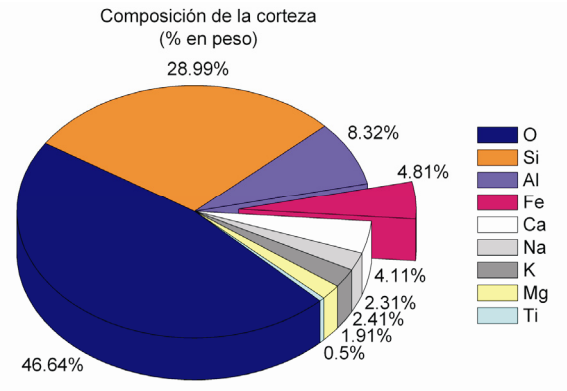


Figura 3.1. Contribución de los distintos elementos a la composición de la corteza terrestre. Los datos se expresan como porcentajes en peso.

3.1. ÓXIDOS DE Fe

3.1.1. Magnetita

De todos los óxidos de Fe que existen de forma natural en la Tierra, la magnetita es el mineral magnético más importante, tanto por su abundancia como por sus particulares e intensas propiedades magnéticas.

Su fórmula química es Fe_3O_4 y cristaliza en el sistema cúbico con estructura de espinela inversa (Fig. 3.2). Es de color negro, con brillo metálico y opaca. Los iones de Fe y O se disponen constituyendo dos subredes, una en la que los aniones conforman los vértices de un tetraedro (sitios A) y otra en la que se disponen formando un octaedro (sitios B). La celda unidad de magnetita consta de 8 cationes en sitios A, cada uno rodeado por 4 O^{2-}. Los sitios B contienen 16 cationes rodeados cada uno de ellos por 6 aniones. Los cationes de Fe de la magnetita se distribuyen en una proporción 2:1 de Fe^{3+} y Fe^{2+}, respectivamente. Los cationes trivalentes se distribuyen en las dos subredes constituidas por los sitios A y B, mientras que los divalentes solamente ocupan los espacios de los sitios B. Los momentos magnéticos de estos cationes se disponen paralelamente dentro de cada subred pero antiparalelamente en subredes alternas. De este modo, los momentos magnéticos de los Fe^{3+} se cancelan entre si, siendo el Fe^{2+} el

responsable de la magnetización de la magnetita. El momento magnético neto de una molécula de Fe_3O_4 a una temperatura de 0 K es de 4.1 μ_B (μ_B simboliza un *magnetón de Bohr*, cantidad fundamental correspondiente al momento magnético de un electrón. Su valor es de 9.27 x 10^{-24} Am^2). Este valor es similar a los $4\mu_B$ correspondientes al catión Fe^{2+}. Normalizando el momento magnético al volumen de la celda unidad de magnetita se obtiene un valor de magnetización espontánea de 480 kA/m.

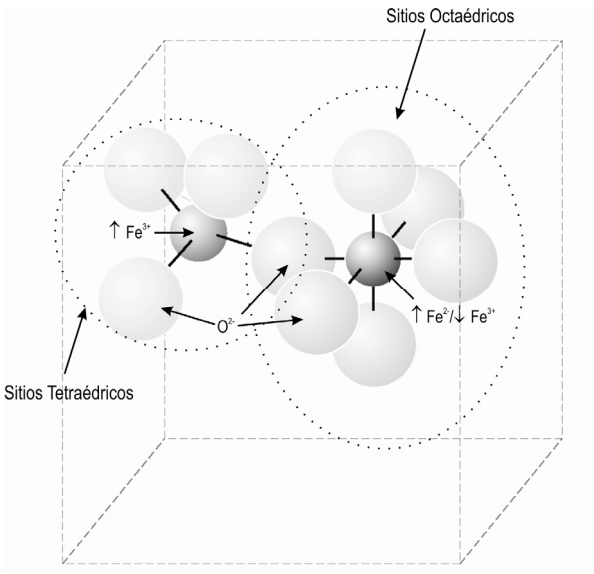


Figura 3.2. Estructura de espinela inversa de la magnetita. Los cationes de Fe se disponen formando dos subredes de sitios tetraédricos y octaédricos. La descompensación entre las magnetizaciones de las dos subredes da origen al comportamiento magnético observado. (Modificado de Butler, 1992).

El comportamiento de la magnetización de este mineral con la temperatura permite identificar dos temperaturas críticas. A -150 ºC tiene lugar un reordenamiento de los cationes que da lugar a un cambio cristalográfico, pasando a una distribución monoclínica. Este cambio genera un importante efecto en la magnetización, conocido como la transición de Verwey. A 580 ºC desaparece la magnetización de este mineral debido a que la agitación térmica impide el ordenamiento atómico necesario para su mantenimiento. Esta temperatura recibe

el nombre de temperatura de Curie (Fig. 3.3). Tanto una como otra son útiles herramientas para diagnosticar la existencia de magnetita en una muestra.

Frecuentemente, el Ti^{4+} entra a formar parte de la estructura de la magnetita, dando lugar a la solución sólida de las titanomagnetitas, cuya fórmula general es $Fe_{3-x}Ti_xO_4$. Cada catión de Ti incorporado a la estructura sustituye a un catión trivalente de un sitio B. Para mantener la neutralidad de carga, el catión Fe^{3+} del sitio A se sustituye por un Fe^{2+}. De este modo, en cada una de las subredes existen dos cationes Fe^{2+} cuyos momentos magnéticos se encuentran dispuestos de forma antiparalela. En el caso de x=1 el mineral resultante recibe el nombre de Ulvoespinela. En este mineral los momentos magnéticos se compensan, dando como resultado una disposición antiferromagnética. El grado de sustitución por Ti también afecta a la temperatura de Curie, dando lugar a un decrecimiento aproximadamente lineal respecto a x.

Las titanomagnetitas en general, y la magnetita en particular se originan principalmente en rocas ígneas, aunque los procesos de erosión y alteración posteriores permiten encontrar estos minerales prácticamente en cualquier ambiente. La tasa de enfriamiento de las rocas donde se forman estos minerales va a jugar un papel importante en la composición de los mismos. Así, en las rocas basálticas existentes en la corteza oceánica, cuyo enfriamiento es rápido, es común encontrar titanomagnetitas con un grado de sustitución por Ti del 60% (x=0.6), comúnmente denominadas TM60. Sin embargo, si el enfriamiento se produce de forma lenta es frecuente encontrar mezclas de magnetita e ilmenita casi puras, denominados intergrados (Lindsley, 1991; Lindsley, 1991; Burton, 1991). La ilmenita se origina como resultado de la oxidación parcial de las titanomagnetitas, puesto que estos ambientes suelen ser ricos en oxígeno. El proceso que da lugar a estos granos compuestos por dos fases intercaladas recibe el nombre de *exsolución*.

La producción biogénica de magnetita, como por ejemplo los magnetosomas bacterianos, es otra fuente de gran importancia en ambientes sedimentarios (Blakemore, 1975; Kirschvink y Chang, 1984).

Finalmente, es posible encontrar magnetita en forma de inclusiones en silicatos como el cuarzo, o el feldespato o incluso ocupando espacios entre planos y grietas de minerales como las micas. Este modo de aparición es importante en los estudios de magnetismo ambiental debido a su mayor resistencia frente a los cambios biogeoquímicos del medio, como los que tienen lugar durante la diagénesis, al estar protegidas por la estructura de los silicatos que las contienen (Evans y Heller, 2003).

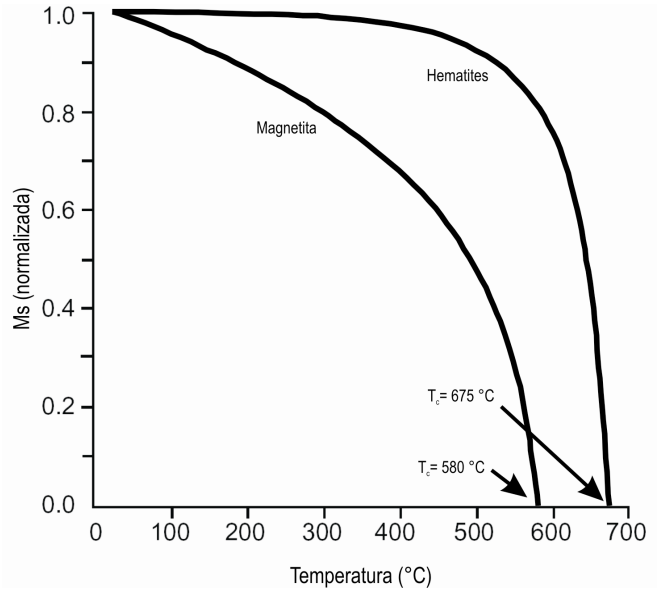


Figura 3.3. Curvas de Curie de la Magnetita y la Hematites. La temperatura a la cual desaparece la magnetización es la temperatura de Curie (T_c) del mineral correspondiente. (Modificado de Butler, 1992).

3.1.2. Maghemita

Este mineral ferrimagnético es el equivalente completamente oxidado de la magnetita. Su fórmula química es γ-Fe_2O_3. El prefijo γ se emplea para distinguirla de la hematites (α-Fe_2O_3). El proceso de oxidación de magnetita a maghemita, denominado *maghemitización*, se produce a baja temperatura ($\leq$ 200 ºC, (Dunlop y Özdemir, 1997). El mecanismo consiste en la difusión de cationes Fe^{2+} desde el interior de la estructura de la magnetita hasta su superficie, donde se

oxidan a Fe^{3+}. A pesar de ser un proceso lento a temperatura ambiente, las partículas de pequeño tamaño, cuya relación superficie/volumen es alta se ven con frecuencia maghemitizadas en un porcentaje alto. Haneda y Morrish (1977), cuantificaron una maghemitización del 95% en partículas de ~100 Å tras 50 días a temperatura ambiente. Para mantener la neutralidad de carga dentro de la estructura cúbica original de la magnetita solo se produce la oxidación en 2/3 de los cationes Fe^{2+}. El tercio restante de los cationes se eliminan completamente de la red cristalográfica. Se habla entonces de una estructura deficiente en cationes.

La imanación inducida en este mineral es intensa, aunque de menor magnitud que en su precursora. Su M_s a temperatura ambiente es de 380 kA/m. La determinación de su temperatura de Curie es difícil puesto que se trata de un mineral metaestable. Durante el calentamiento tiene lugar una transformación, denominada inversión, a hematites romboédrica. Se han publicado valores de esta temperatura de inversión de 250 a ≥750 ºC. El valor más aceptado de temperatura de Curie para la magnetita es de ~645 ºC, obtenido por Özdemir y Banerjee (1984).

Puesto que se trata del producto final de erosión u oxidación a baja temperatura de la magnetita es frecuente su aparición en todo tipo de ambientes, tanto subaéreos como submarinos.

3.1.3. Hematites

La hematites (α-Fe_2O_3) cristaliza en el sistema romboédrico. Los momentos magnéticos de planos alternos se disponen de forma antiparalela (Fig. 3.4) salvo por una pequeña desviación, de una fracción de grado, dando lugar a un comportamiento denominado antiferromagnetismo inclinado (*canted antiferromagnetism*).

La M_s a temperatura ambiente de este mineral es de 2.5 kA/m. A -15 ºC tiene lugar un reordenamiento estructural dando lugar a una disposición de los momentos magnéticos perfectamente antiparalela, con la consecuente disminución en la magnetización del mineral. A este comportamiento se le denomina *transición*

de Morin. La temperatura de Néel, equivalente a la temperatura de Curie de los minerales ferrimagnéticos, es de 675 ºC (Fig. 3.3), la más alta de los minerales ferromagnéticos relevantes en sistemas naturales.

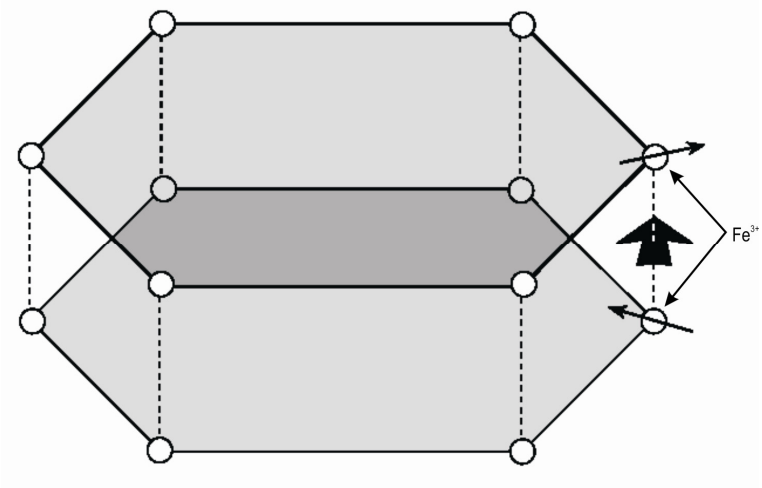


Figura 3.4. Estructura hexagonal de la hematites. La contribución magnética de planos alternos está dispuesta de forma antiparalela. Las pequeñas desviaciones angulares entre los momentos de los distintos planos dan lugar al antiferromagnetismo inclinado característico de este mineral. (Modificado de Butler, 1992).

Como en el caso de las titanomagnetitas, la hematites puede incorporar cationes Ti^{4+} en su estructura. La fórmula general de esta solución sólida, la de las titanohematites, es $Fe_{2-y}Ti_yO_3$. Los minerales extremos de esta solución son la hematites (y=0) y la ilmenita (y=1). Esta sustitución da como resultado una disminución de la magnetización y de la temperatura de Néel proporcional a y. Dado que las composiciones intermedias de esta solución son metaestables suele ser común que se produzca una exsolución, dando lugar a intergrados de ilmenita y hematites. Este proceso es el causante del fenómeno conocido como *autoinversión*, según el cual una roca adquiere una imanación en el sentido contrario al del campo inductor.

La hematites es uno de los minerales magnéticos más comunes. Se puede originar como producto de oxidación a alta temperatura de las titanomagnetitas, como resultado de la oxidación a temperatura ambiente de magnetita,

conservando la forma original de sus cristales. En esta forma recibe el nombre de *martita*. Otros mecanismos de generación secundaria son la inversión de maghemita, la deshidratación de productos de erosión como la goetita o la precipitación a partir de soluciones ricas en Fe en forma de partículas de tamaño ultrafino que actúan como cemento. Este modo de generación es el responsable de la coloración y magnetización observada en sedimentos continentales rojos del tipo "*red beds*".

3.2. OXIHIDRÓXIDOS DE Fe

Los minerales pertenecientes a este grupo reciben el nombre colectivo de limonitas. Habitualmente se generan como producto de alteración de otros minerales de Fe. De ellos, el más relevante en magnetismo ambiental es la goetita (α-FeOOH). Otros minerales pertenecientes a este grupo son la ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) y la lepidocrocita (γ-FeOOH). La importancia de estos últimos, que a temperatura ambiente no presentan características magnéticas de importancia, estriba en que pueden sufrir cambios químicos y transformarse a magnetita, maghemita o hematites. Esto puede ser de especial importancia en suelos (Schwertmann, 1988a; Schwertmann, 1988b; Zergenyi *et al.*, 2000).

3.2.1. Goetita

La goetita cristaliza en el sistema ortorrómbico. Los momentos magnéticos de sus cationes se disponen de forma antiferromagnética, aunque existe un ligero comportamiento ferromagnético. El origen de este ferromagnetismo todavía no se conoce con seguridad, pero se cree que se debe a la no compensación de momentos magnéticos.

La temperatura de Néel de este mineral, así como la temperatura de Curie correspondiente al ferromagnetismo superpuesto, es de ~120 ºC. Su M_s a temperatura ambiente es ligeramente inferior a la de la hematites ~2 kA/m. La goetita se deshidrata dando lugar a hematites a temperaturas entre 250 y 400 ºC.

La forma acicular del mineral se mantiene, pero se ve sustituida por numerosos microcristales de hematites que se comportan de forma paramagnética.

Los estudios de France y Oldfield (2000) en suelos y sedimentos procedentes de una amplia variedad de ambientes (fluviales, lacustres, marinos, etc.) y áreas (China, Portugal, Indonesia, EE. UU., Inglaterra, océano Atlántico) han demostrado que la goetita es mucho más significativa y abundante de lo que se pensaba.

3.3. SULFUROS DE Fe

Los óxidos y oxihidróxidos de Fe no son estables en ambientes reductores. Este tipo de ambientes son comunes en aquellas zonas con un aporte de oxígeno limitado y/o un elevado aporte de materia orgánica. Si además de estas condiciones anóxicas existe un aporte sulfídico significativo se produce la disolución de estos óxidos y oxihidróxidos (Fig. 3.5) y la consecuente precipitación de sulfuros de Fe (Berner, 1970; Canfield y Berner, 1987; Canfield *et al.*, 1992). Debido al elevado contenido en SO_4^{2-} del agua de mar es frecuente encontrar este tipo de minerales en el medio marino. El HS^- necesario para su síntesis se produce durante la oxidación de la materia orgánica empleando el SO_4^{2-} como aceptor final de electrones.

El rango de composiciones de estos minerales abarca desde la troilita (FeS) hasta la pirita (FeS_2) (Fig. 3.5). El primero de ellos no se produce en la Tierra. Sin embargo, la pirita es muy frecuente, por ser el producto final durante las reacciones de oxidación de la materia orgánica comentadas más arriba (Berner, 1970). Pese a su abundancia este mineral no es muy importante desde el punto de vista del magnetismo ambiental, ya que se trata de un mineral paramagnético.

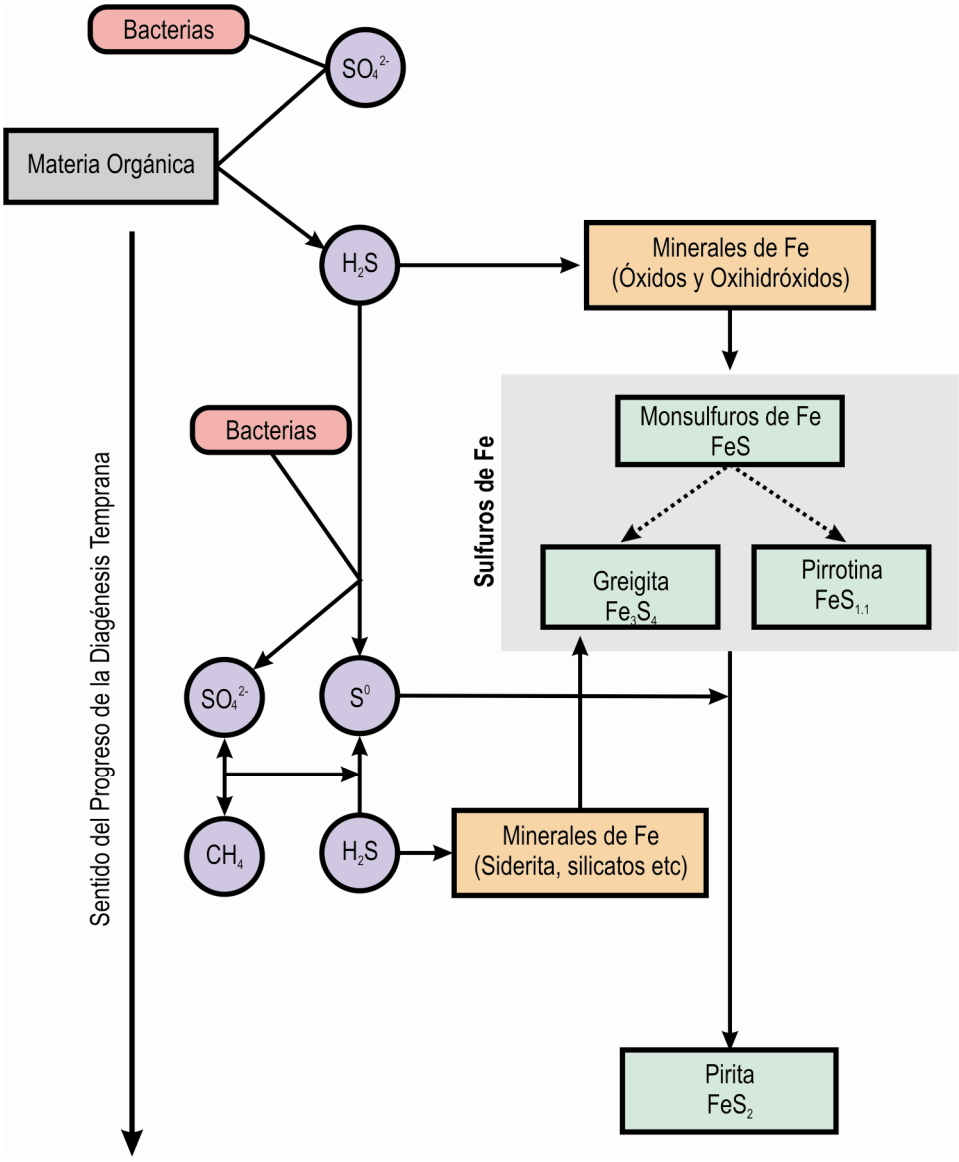


Figura 3.5. Generación de sulfuros de Fe a partir de otros minerales de Fe, principalmente óxidos y oxihidróxidos. Estos procesos son consecuencia del establecimiento de condiciones anóxicas sulfídicas durante los procesos diagenéticos tempranos derivados de la oxidación bacteriana de la materia orgánica en un ambiente marino. La fase sólida del sedimento se representa mediante un rectángulo. Los círculos representan la fase disuelta en el agua intersticial.

Los dos precursores más relevantes son la pirrotina y la greigita, ya que se trata de minerales capaces de conservar una remanencia magnética estable.

La pirrotina presenta diversas composiciones y modos de cristalización. La más frecuente es la pirrotina monoclínica (Fe_7S_8), con comportamiento ferrimagnético similar en origen al de la maghemita. Otra forma de aparición es como pirrotina antiferromagnética hexagonal (Fe_9S_{10}). Estas dos formas aparecen frecuentemente asociadas. Se pueden distinguir (Schwarz, 1975) gracias a la denominada transición λ (γ según otros autores), consistente en un reordenamiento cristalográfico de la fase hexagonal a 200 ºC cuyo resultado es que el mineral adquiere un comportamiento ferrimagnético, de modo que la magnetización observada se incrementa ostensiblemente en este punto.

Este mineral presenta una M_s a temperatura ambiente de ~80 kA/m y un punto de Curie de 320 ºC.

Es un componente accesorio común de rocas ígneas, metamórficas y rocas sedimentarias, aunque no suele ser la portadora principal de la remanencia. En algunos casos la formación sindeposicional de este mineral da lugar a una CRM capaz de preservar las características del campo geomagnético existente en ese periodo (Tric *et al.*, 1991).

La greigita (Fe_3S_4) es un mineral ferrimagnético que cristaliza en el sistema cúbico. Presenta estructura de espinela invertida, constituyendo el equivalente de este grupo a la magnetita. Su temperatura de Curie es similar a la de la pirrotina, ~330 ºC, aunque su determinación precisa es complicada dada su inestabilidad con la temperatura (Skinner *et al.*, 1964; Roberts, 1995). Es el mineral con la magnetización más intensa de este grupo, siendo su M_s de ~125 kA/m.

Aunque en un principio se consideró un mineral muy raro, hoy en día está demostrado que es un componente frecuente en sedimentos anóxicos de ambientes tanto lacustres como marinos, especialmente en zonas próximas a la costa de aguas salobres, donde el aporte de H_2S es más limitado (Roberts, 1995; Snowball y Torii, 1999). Otra fuente adicional de este mineral a los sedimentos la constituyen las magnetobacterias capaces de biosintetizar greigita (Mann *et al.*, 1990; Fassbinder y Stanjek, 1994)

Aunque ambas fases son metaestables, su existencia se ha demostrado en sedimentos de edad Cretácica hasta Holocena (Kao *et al.,* 2004). Aunque el mecanismo de transformación de estas fases metaestables a pirita todavía no se conoce con seguridad, se cree que es necesaria la participación de S elemental en estos procesos (Sweeney y Kaplan, 1973; Benning *et al.,* 2000). El proceso de formación de este S a partir de la oxidación de los iones sulfuro es un proceso lento en comparación con la precipitación de sulfuros de Fe precursores de pirita. Cuando el aporte de H_2S no es lo suficientemente elevado no se genera el suficiente S elemental como para producir la transformación completa a pirita de los sulfuros de Fe precursores y por tanto es posible su preservación.

Metodología

Capítulo 4

Capítulo 4

Metodología

Esta sección presenta de forma conjunta, detallada y organizada la descripción de los muestreos de campo y laboratorio, así como de las metodologías de análisis específicas de cada técnica. Esta es la principal razón por la que se ha decidido incluir un capítulo dedicado a la metodología, a pesar de la redundancia inevitable con las secciones similares de los capítulos dedicados al análisis y discusión de los datos.

4.1. MUESTREOS: ZONAS, TIPOS Y DISTRIBUCIÓN

Los sedimentos estudiados en esta Tesis se obtuvieron mediante muestreos superficiales y testigos en cuatro campañas realizadas entre los años 1997 y 2001. En total, el área estudiada abarca unos 3664 km^2, de los que 140 km^2 corresponden a la Ría de Pontevedra, 176 km^2 a la ría de Vigo y los 3348 km^2 restantes a la plataforma continental adyacente a ambas rías.

4.1.1. Muestreo superficial

Las campañas de muestreo superficial se realizaron entre los años 1991 y 2001. Se obtuvieron un total de 216 muestras en las rías, con una malla de muestreo de 1-2 km^2, y 118 en la plataforma, con una densidad de 1 muestra cada 20-30 km^2 (Fig. 4.1).

Para la recolección de estas muestras se empleó una draga de tipo *Shipek* (Fig. 4.2). Este instrumento es especialmente útil en sedimentos blandos, de tamaño arcilla a arena. La profundidad de penetración en el sedimento puede llegar hasta 20-25 cm, en función de su textura. La baja perturbación que ejerce sobre la muestra permite, sobre todo en las texturas más arenosas, la observación directa de las estructuras superficiales y la obtención de muestras representativas de la capa más superficial. Sin embargo, en sedimentos fangosos hay que tener en cuenta la homogenización subsuperficial debida a la penetración comentada anteriormente. Aunque esta draga se puede operar a cualquier profundidad, la empleada en esta Tesis, debido a sus características de diseño, no permite trabajar con fiabilidad por debajo de 100 m de profundidad.

4.1.2. Muestreo vertical

Los testigos estudiados en este trabajo se obtuvieron en 4 campañas desarrolladas entre los años 1997 y 2001, abarcando las rías de Vigo y Pontevedra y la plataforma continental adyacente a ambas en dos transectos de orientaciones aproximadas N-S y E-W (Fig. 4.3). Los detalles de su localización y las longitudes de los testigos obtenidos, entre 60 cm y 450 cm se muestran en la tabla 4.1.

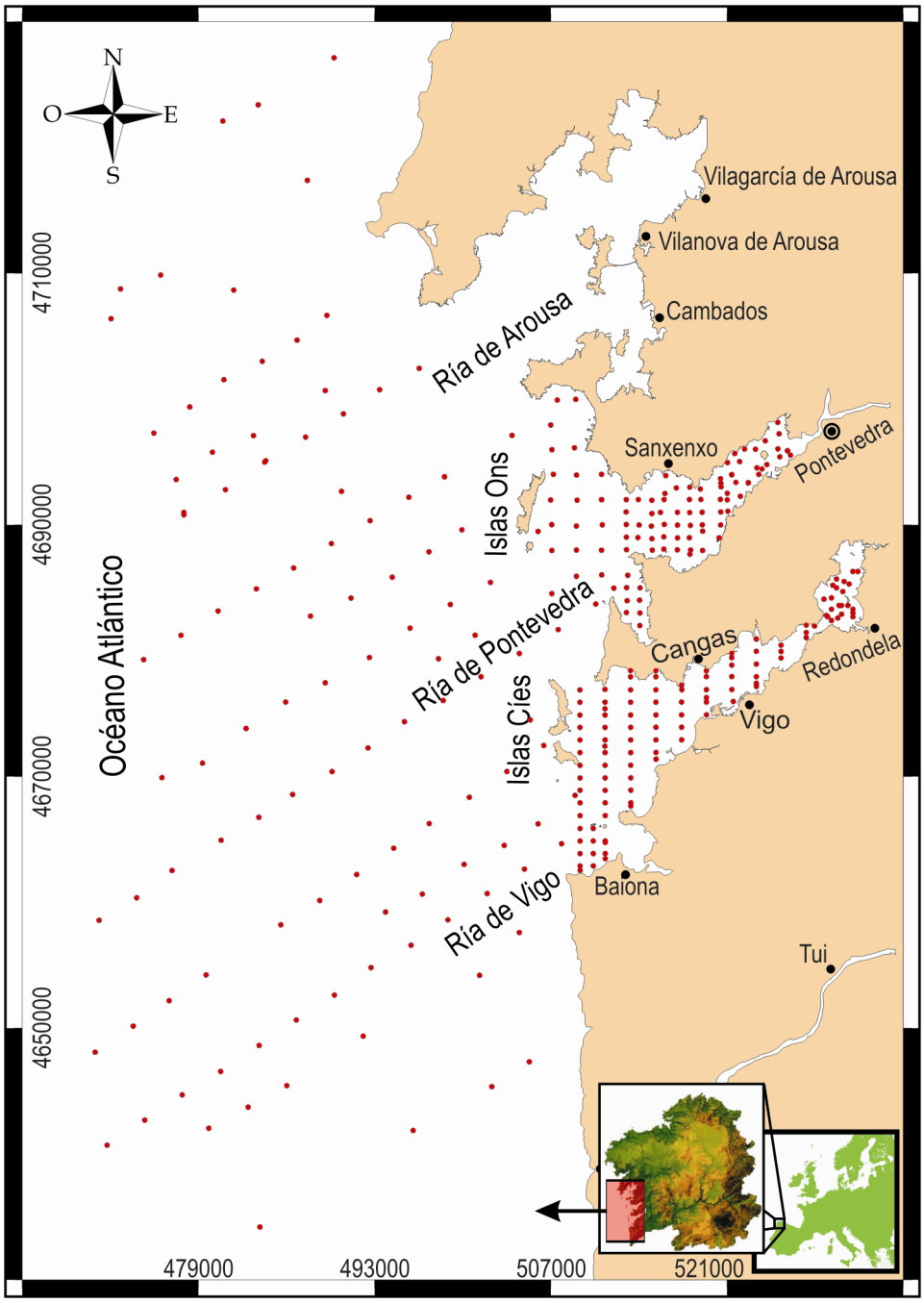


Figura 4.1. Mapa de situación de los puntos de muestreo con draga shipek en las rías de Vigo y Pontevedra y plataforma continental adyacente.

Figura 4.2. Instrumentos de muestreo utilizados durante la toma de muestras analizadas en esta Tesis. a) Obtención de muestras mediante una draga Shipek. b) Sacatestigos de gravedad montado en un sistema móvil sobre raíles para facilitar su lanzamiento. c) Sacatestigos de vibración en operación de lanzamiento.

Las extracciones se llevaron a cabo empleando dos tipos de muestreadores: sacatestigos de gravedad y sacatestigos de vibración (Fig. 4.2). Las versiones del sacatestigos de gravedad utilizadas proporcionaron testigos de entre 60 y 405 cm de longitud, con 2 diámetros en función de la lanza empleada, 12 cm y 8 cm. La mayor eficiencia de este instrumento se consigue al muestrear sedimentos fangosos no consolidados, haciéndose inviable su uso en sedimentos de tamaño de grano superior a arenas medias/gruesas. Las mayores desventajas que presenta son el elevado (hasta un 40%) grado de compactación que confiere a las muestras y la distorsión originada en los bordes del testigo como consecuencia del arrastre producido durante su penetración.

Tabla 4.1. Datos correspondientes a los testigos estudiados en este trabajo. Las siglas CG corresponden a corer de gravedad y ZV con testigo de vibración.

Zona	Año	Testigo	Longitud (cm)	Latitud (UTM)	Longitud (UTM)	Prof. Lámina de Agua (m)
Ría de Pontevedra	1997	CGPOR-1	90	4694580	522569	22
		CGPOR-2	60	4690821	518817	35
		CGPOR-3	60	4689860	509036	47
Ría de Vigo	1999	CGVIR-13	78	4676309	519245	42
		CGVIR-36	81	4674819	513286	39
	2000	CGPL-00-6	402	4671250	511812	40
Plataforma Continental	2000	CGPL-00-1	96	4659579	494799	131
	2001	ZV-18	169	4693170	497001	99
		ZV-20	271	4680157	501173	101
		ZV-24	239	4671576	503888	93
		ZV-27	406	4665817	505884	73
		ZV-30	277	4665975	501710	105

La principal diferencia del sacatestigos de vibración respecto al de gravedad consiste en el sistema empleado para su penetración en el sedimento. En este caso, la lanza del sacatestigos se hace vibrar con una oscilación de alta frecuencia y baja amplitud, empleando para ello diferentes mecanismos (hidráulicos, neumáticos, eléctricos, etc.). Esta vibración fluidifica el sedimento en contacto con la lanza, permitiendo el progresivo avance de la misma. El sistema se monta sobre un armazón que permite mantener la verticalidad del sacatestigos en el fondo durante su operación.

La ventaja principal de este equipo consiste en que es posible obtener testigos compuestos por sedimentos arenosos e incluso gravas. Por otro lado, la perturbación del sedimento originada por el sacatestigos de vibración es mucho menor que la ocasionada con el sacatestigos de gravedad.

Tras su recogida, los testigos se almacenaron a 4º C hasta su apertura en el laboratorio.

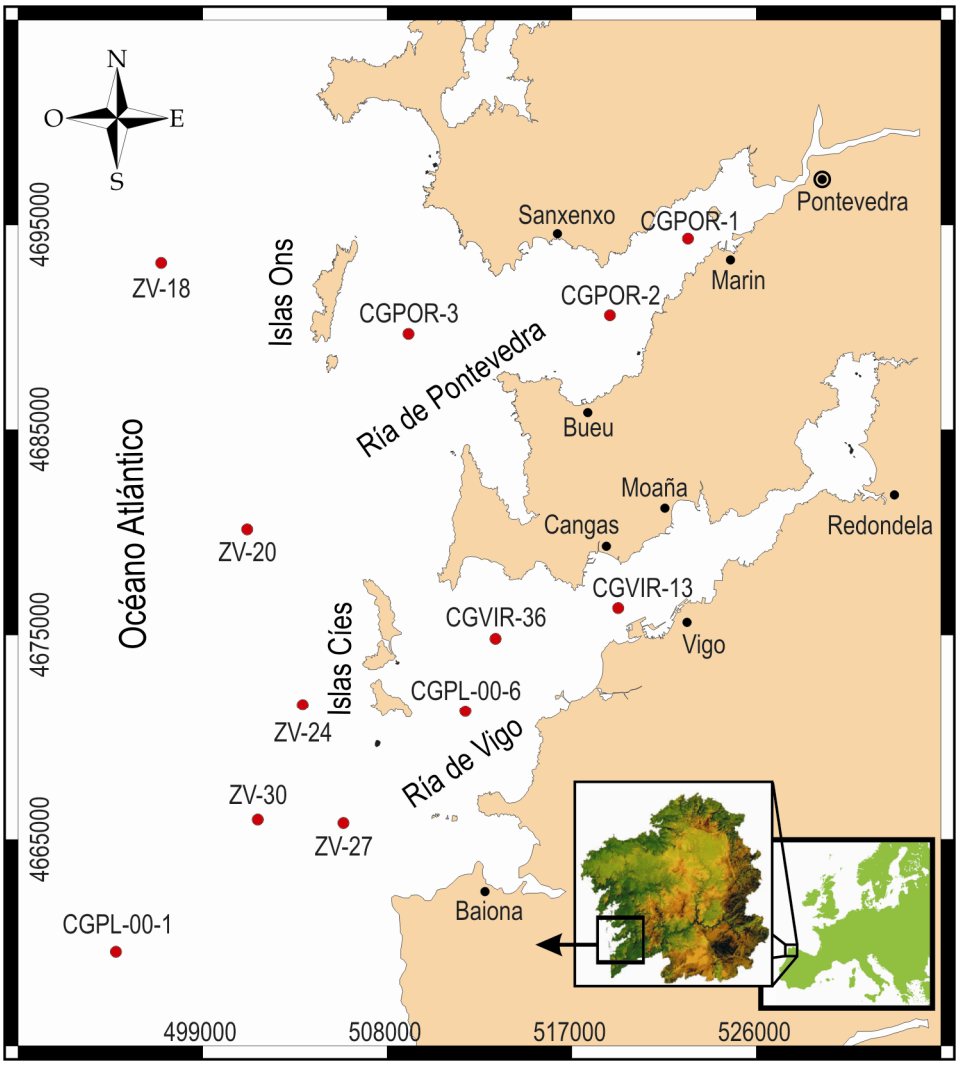


Figura 4.3. Mapa de localización de los testigos estudiados en este trabajo.

4.2. PROCESADO EN EL LABORATORIO

Tras la obtención y almacenamiento de las muestras en condiciones controladas se procedió a su tratamiento en el laboratorio, siguiendo el esquema metodológico mostrado en la figura 4.4.

4.2.1. Muestras superficiales

Las muestras obtenidas en las Rías de Vigo y Pontevedra se dividieron en dos partes iguales. Una de estas partes se empleó para la determinación de la distribución granulométrica y para los análisis geoquímicos. La otra mitad se empleó en la medición de las propiedades magnéticas. Para la realización de estas medidas fue necesario obtener muestras cilíndricas de dimensiones estándar en paleomagnetismo (2,54 cm de diámetro x 2,2 cm de alto) mediante un submuestreo con botes de policarbonato no magnéticos.

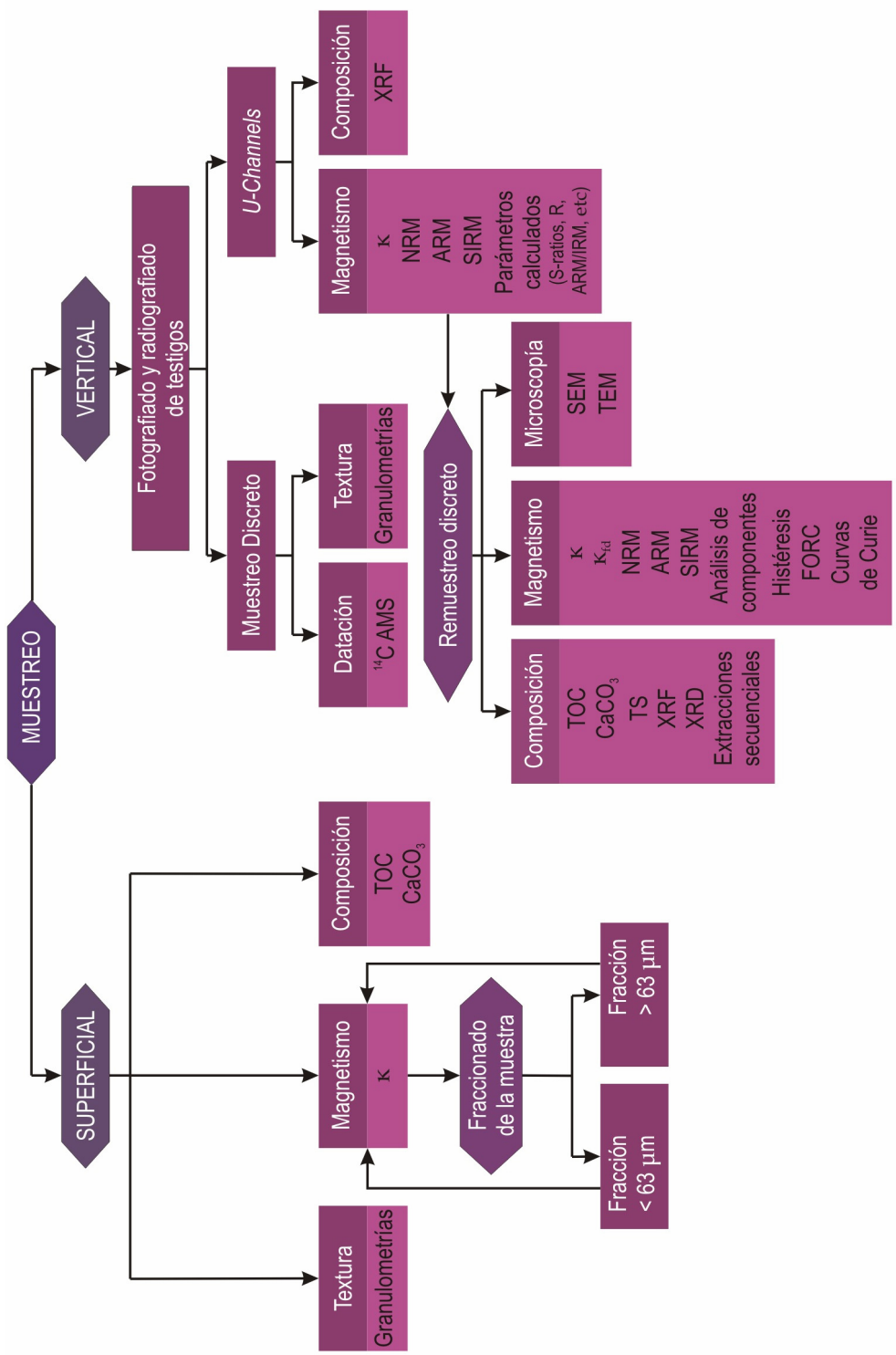
Las muestras de la plataforma se emplearon para obtener la distribución granulométrica y para el análisis del contenido en C orgánico y en $CaCO_3$.

4.2.2. Testigos

Los testigos se seccionaron longitudinalmente en dos mitades iguales. Inmediatamente después de su apertura se procedió a su fotografiado para evitar en lo posible que los cambios debidos a la exposición aérea del sedimento alterasen su coloración y grado de humedad. A continuación se procedió a la descripción de visu, con ayuda de una lupa binocular, de los niveles que mostraban características diferenciadoras. El color del sedimento se determinó tomando la tabla de color de Munsell (1994) como referencia.

Posteriormente se procedió a la obtención de pastillas de sedimento para su radiografiado. Para ello, la mitad de trabajo se volvió a cortar en porciones de 30 cm de largo y 1 cm de espesor.

Tras la preparación de las pastillas se procedió a la obtención de muestras para los análisis magnéticos, texturales y geoquímicos. El muestreo discreto de los testigos de las rías y del testigo CGPL-00-1 se realizó con una resolución de 3 cm.


MUESTREO
VERTICAL
Fotografiado y radiografiado de testigos
U-Channels
Composición
XRF
Magnetismo
κ
NRM
ARM
SIRM
Parámetros calculados
(S-ratios, R, ARM/IRM, etc)
Muestreo Discreto
Textura
Granulometrías
Datación
14C AMS
Remuestreo discreto
Microscopía
SEM
TEM
Magnetismo
κ
κfd
NRM
ARM
SIRM
Análisis de componentes
Histéresis
FORC
Curvas de Curie
Composición
TOC
CaCO3
TS
XRF
XRD
Extracciones secuenciales
SUPERFICIAL
Composición
TOC
CaCO3
Magnetismo
κ
Fraccionado de la muestra
Fracción > 63 µm
Fracción < 63 µm
Textura
Granulometrías

Además del muestreo discreto, los testigos de plataforma se muestrearon en continuo a lo largo de su eje por medio de *U-channels* (Fig. 4.5). Los detalles de esta técnica se describirán en la siguiente sección. Adicionalmente, se obtuvieron muestras discretas de tamaño estándar para paleomagnetismo. La resolución de este muestreo fue de 3 cm en los extremos de cada sección, 6 cm en los primeros 60 cm y cada 9 cm en el resto del testigo. El sedimento sobrante se muestreó cada cm. y se obtuvo la distribución granulométrica de algunos intervalos seleccionados. Los intervalos no analizados se almacenaron a 4º C.

4.2.2.1. Registro de imágenes

Fotografiado

Las fotografías de los testigos se realizaron empleando una cámara digital Nikon CoolPix 995. El procesado posterior permitió la obtención de una imagen compuesta que representa la totalidad del testigo. Para obtener una imagen final de calidad, las fotografías se obtuvieron con un grado de solapamiento mínimo del 20%. Debido a la distorsión de barril intrínseca al sistema de lentes de la cámara, existen pequeñas distorsiones en la imagen final que no han podido ser eliminadas, pero que no impiden su utilización como referencia de las características del sedimento.

Radiografiado

Las radiografías son una herramienta útil para el estudio de la estructura interna del sedimento (Krinitzsky, 1970). Las pastillas obtenidas tras la apertura de los testigos se expusieron sobre una placa de radiografiado durante 15 minutos a un haz de rayos X de 37 kV generado por un Faxitrón Hewlett Packard Modelo 43805 N.

Figura 4.4. Esquema metodológico seguido durante el procesado en el laboratorio de las muestras analizadas en esta Tesis.

4.2.2.2. Submuestreo mediante *U-channels*

Las medidas en continuo se llevaron a cabo sobre sedimentos submuestreados mediante *U-channels* a lo largo del eje de los testigos abiertos (Fig. 4.5a). Un *U-channel* consiste en una canaleta no magnética de fibra de vidrio transparente, de 2 cm x 2 cm de sección y de hasta 150 cm de largo (Tauxe *et al.*, 1983) (Figs. 4.5b y 4.5c) . La principal ventaja de este método consiste en la menor alteración del sedimento en comparación con el muestreo discreto, debido a su menor relación superficie/volumen. Se ha demostrado que un muestreo empleando cajas cúbicas, en las que se causa un arrastre por cuatro de sus caras, generaba una anisotropía de la susceptibilidad paralela a la dirección de empuje durante el muestreo (Hailwood *et al.*, 1989). Otra importante ventaja consiste en la obtención de secciones continuas de hasta 150 cm de largo en las que es posible observar directamente su litología.

Los *U-channels* se tapan con una cubierta de cierre en clip para evitar la pérdida de agua y el desplazamiento del sedimento. Los extremos superior e inferior se cubren (Fig. 4.5b) con algún material que permita el sellado de los mismos (papel de parafina, cinta adhesiva, etc.).

Otra de las ventajas de los *U-channels* consiste en que pese a que no es posible llevar a cabo una normalización por masa se pueden emplear la mayor parte de las técnicas estándar utilizadas para la caracterización magnética de muestras discretas (Weeks *et al.*, 1993; Nagy y Valet, 1993). Además, empleando este método de muestreo se consigue una mayor eficiencia y rapidez en la obtención de resultados.

Los requisitos instrumentales necesarios para el tratamiento de estas muestras limitan en gran medida la expansión de esta técnica. Los magnetómetros necesarios para la medida de las propiedades magnéticas de los *U-channels* son del tipo *long-core*. En concreto, los magnetómetros de acceso estrecho (narrow access) proporcionan los mejores resultados al permitir el uso de sensores SQUID de alta

resolución (HR), con funciones de respuesta cuya anchura a mitad de pico es del orden de 4 cm, proporcionando una resolución efectiva de este mismo orden.

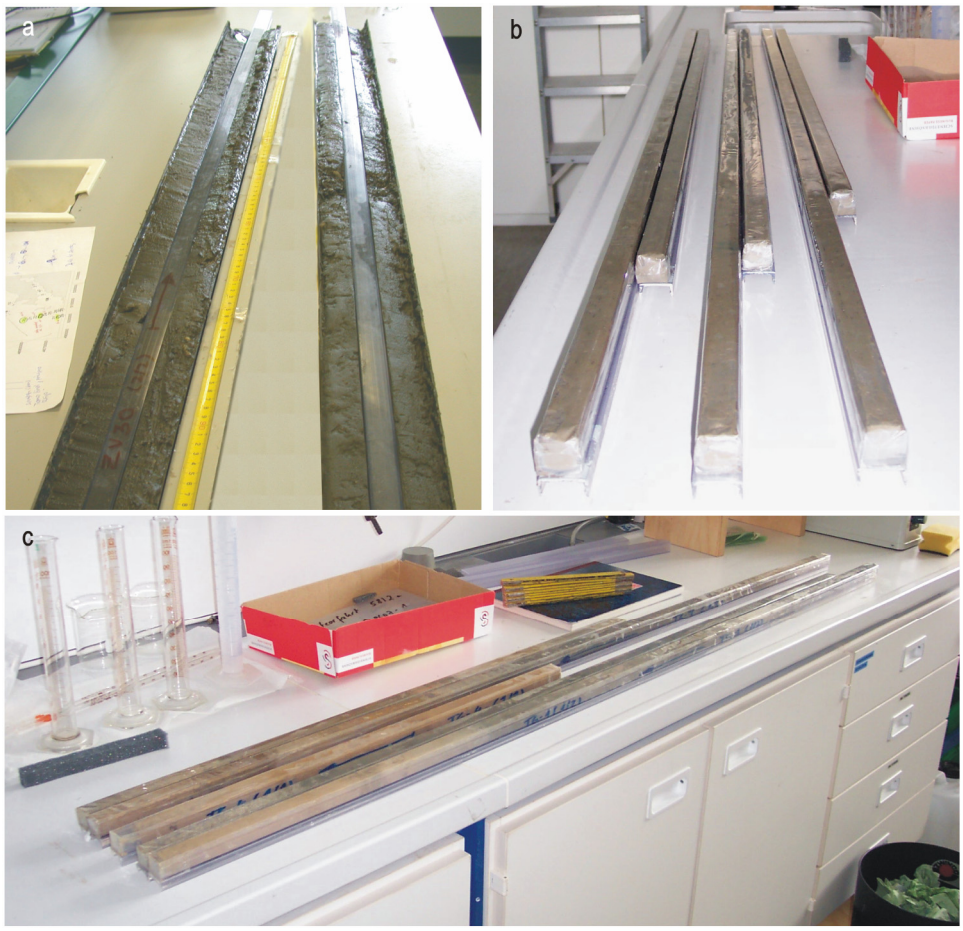


Figura 4.5. Detalles del muestreo con *U-channels*. a) Obtención de *U-channels* a lo largo del eje central de los testigos. b) Detalle de los *U-channels* muestreados donde se aprecia claramente su sección cuadrada y el sellado de sus extremos. c) Vista general de *U-channels* preparados para su medida. La transparencia del material empleado permite observar el sedimento y apreciar detalles de su estructura.

4.2.3. Caracterización granulométrica

La distribución granulométrica se obtuvo mediante tamizaje en seco de la fracción mayor de 63 µm y mediante nefelometría de rayos X para la fracción

inferior a este tamaño, salvo en el caso de las muestras de la Ría de Vigo, en donde el umbral fue de 250 µm.

Previamente las muestras se trataron con peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con el objeto de eliminar la materia orgánica. Posteriormente se sometieron a múltiples lavados con agua destilada a fin de eliminar los cloruros que pudieran producir la floculación de los sedimentos fangosos. Para conseguir una mayor dispersión de las partículas analizadas por nefelometría se añadieron 10 ml de pirofosfato sódico a las muestras.

El nefelómetro empleado para el análisis de los sedimentos de tamaño inferior a 63 µm (250 µm en el caso de la Ría de Vigo) fue un Micromeritics Sedigraph 5100. El principio de operación de este instrumento se basa por una parte en la ley de Stokes, según la cual se determina el rango de tamaños de las partículas, y por la otra en la absorción de un haz de rayos X de baja energía que atraviesa la muestra, que es proporcional a la masa de las partículas atravesadas en un instante dado.

4.2.4. Datación radiométrica

El marco cronológico de los testigos se estableció a partir de los datos de edad radiométrica proporcionados por los laboratorios Geochron (Cambridge, MA, USA) a partir del análisis mediante AMS (Espectrometría de Masas con Acelerador) del contenido en ^{14}C de caparazones de foraminíferos. Estas muestras se obtuvieron por levigado del sedimento procedente de los niveles de interés. La ventaja de este tipo de análisis es la pequeña cantidad de muestra necesaria (a partir de 10 mg).

Para obtener una edad significativa, en años calibrados BP (*Antes del Presente*, referidos a 1950), a partir del dato de edad radiométrica proporcionado por el laboratorio es necesario realizar una corrección teniendo en cuenta el efecto reservorio de este elemento en el medio marino como consecuencia de su elevado tiempo de residencia en el océano. Esta calibración se realizó mediante la

aplicación Calib 5.0.1. (Mathé y Léveque, 2005), empleando la curva de referencia para el medio marino "Marine Calibration Dataset Marine04". Además del efecto reservorio global es necesario tener en cuenta las variaciones asociadas a las condiciones locales particulares de cada zona (Stuiver y Braziunas, 1993). Monge-Soares (1993) sugiere que para esta zona de la Península Ibérica, debe aplicarse un efecto reservorio local (ΔR) de -8±90 a las muestras cuya edad radiométrica sea inferior a 1.100 años, como consecuencia de la intensificación del afloramiento costero registrada a partir de ese momento.

4.2.5. Microscopía

4.2.5.1. Microscopía óptica

La existencia de bacterias magnetotácticas vivas en los sedimentos se investigó empleando el denominado "Bacteriódromo" del Instituto de Geofísica de Munich. El procedimiento consiste en la observación al microscopio óptico de una gota de sedimento fresco con una gota de agua destilada adyacente. La muestra se somete a un campo magnético controlado por dos bobinas perpendiculares acopladas al microscopio. Si en la muestra existen bacterias magnetotácticas vivas estas migrarán según el campo magnético generado, concentrándose generalmente en el límite de la gota de agua destilada.

4.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido

Las muestras correspondientes a niveles con propiedades magnéticas y/o geoquímicas de interés se embebieron en una resina de tipo epoxy, se pulieron y se recubrieron de platino o carbono para su estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM). Los equipos empleados fueron un SEM Philips XL 30 y un JEOL JSM-6700 f equipado con un cañón de electrones de emisión de campo (FESEM). Las observaciones se llevaron a cabo en el modo de electrones retrodispersados. Con este sistema, el brillo de los distintos componentes de una muestra es proporcional al número atómico de sus átomos constituyentes. Esto facilita la identificación, entre otros, de los minerales de Fe magnéticos. Por otra parte, la sonda EDX incorporada al instrumento permite conocer de manera

semicuantitativa la composición de los minerales de interés, y con ello poder inferir su origen.

4.2.5.3. Microscopía electrónica de transmisión

Con el objetivo de investigar la presencia e importancia de magnetosomas de origen bacteriano en los sedimentos analizados se llevaron a cabo extractos magnéticos en muestras de sedimento fresco. El material extraído se observó en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM100CX TEM.

4.2.6. Análisis geoquímicos

4.2.6.1. Determinación de $CaCO_3$

Método gasométrico

En las muestras de las Rías de Vigo y Pontevedra, analizadas con anterioridad a las muestras de plataforma, se obtuvieron estos valores mediante una determinación gasométrica. El método empleado es el descrito en Guitián y Carballas (1976). El procedimiento consiste en atacar la muestra, previamente molida, con una solución de HCl al 30%. El $CaCO_3$ reacciona con el HCl obteniéndose como productos $CaCl_2$, H_2O y CO_2 en estado gaseoso. El volumen de gas desprendido se mide en un calcímetro de Bernard, lleno con agua sobresaturada en NaCl para evitar que el CO_2 se disuelva en ella y se produzca una infraestimación del contenido en $CaCO_3$. A partir del volumen de gas desprendido se obtiene el valor de $CaCO_3$ a partir de una curva patrón que relaciona diferentes cantidades de $CaCO_3$ con los volúmenes de CO_2 desprendido.

Análisis elemental, LECO

El análisis de los sedimentos de plataforma se llevó a cabo mediante un analizador LECO CN-2000 y CC-100. El primero de estos instrumentos determina el contenido total de C, N y S en la muestra mediante una combustión instantánea a 1350 ^{o}C. El C y S en forma de CO_2 y SO_2, respectivamente, se determinan

mediante absorción de infrarrojos. La medida de N_2 se lleva a cabo por conductividad térmica. La cantidad de cada elemento determinada con este método se expresa en % en peso, y el rango de medida varía entre 0.05% y 5%.

El analizador LECO CC-100 determina la cantidad de C inorgánico a partir del CO_2 gaseoso producido por ataque de la muestra con HCl 6 M.

4.2.6.2. Determinación del contenido en C orgánico

En el caso de las muestras procedentes de las rías de Vigo y Pontevedra la cuantificación del contenido en C orgánico (TOC) se llevó a cabo por el método de Sawerlandt modificado por Guitián y Carballas (1976). Este método consiste en una valoración con sal de Mohr del exceso de $K_2Cr_2O_7$ resultante de la oxidación por vía húmeda del TOC con $K_2Cr_2O_7$. La precisión analítica del método ha sido estimada por Diz (1998) en un ± 8%.

La determinación del contenido en TOC del resto de las muestras se obtuvo como la diferencia entre los valores de C total y C inorgánico proporcionados por los analizadores LECO.

4.2.6.3. Fluorescencia de rayos X

Tubos en U (U-channels)

La medida de la XRF en continuo se llevó a cabo empleando el CORTEX *core-scanner* de la Universidad de Bremen (Jansen *et al.*, 1998; Röhl y Abrams, 2000). Este instrumento proporciona una medida continua, no destructiva y de alta resolución (hasta 1 medida/mm) de la composición elemental de la superficie de testigos o *U-channels*. El sistema (Fig. 4.6) consiste en un sensor central con una fuente de rayos X de Mo operando en un rango de 3-50 kV, un detector KEVEX refrigerado con una unidad Peltier Si (detector PSI) con una ventana de Be de 125 µm y un analizador multicanal con una resolución espectral de 20 eV. El sistema permite el análisis de los elementos con número atómico entre 19 y 38 (K hasta Sr). El instrumento posee un prisma hueco entre la superficie de la muestra y el detector con el objetivo de minimizar la pérdida de intensidad en la radiación

fluorescente emitida por los elementos de la muestra debido a la absorción del aire.

Este prisma contiene unas ventanas consistentes en una película de 2,5 µm de polietileno-tereftalato (Mylar). El conjunto del prisma se insufla con He, consiguiendo de este modo un contacto adecuado entre el prisma y la muestra, además de expulsar el agua que haya podido condensar sobre la superficie del testigo o el *U-channel* en el caso de que éstos estuvieran refrigerados. Una membrana de látex conecta el prisma de un modo flexible con la entrada cilíndrica del detector. Por último, el testigo o *U-channel* se cubre con una película de polietileno de 40 µm para evitar una posible contaminación de la superficie del mismo por parte del prisma. Jansen *et al.* (1998) establecieron los umbrales de concentración que se pueden medir con precisión, tal como se muestran en la tabla 4.2.

Los *U-channels* fueron muestreados con una resolución espacial de 1 cm, excepto en aquellos intervalos donde las condiciones de la muestra no eran las idóneas para este tipo de análisis (*e.g.*, el sedimento no llena completamente el *U-channel*), en cuyo caso no se obtuvo registro. El área irradiada durante el análisis fue de 1 cm x 1 cm. Los elementos analizados fueron K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu y Sr.

Tabla 4.2. Rangos de detección de los distintos elementos medidos con el XRF-Core Scanner de la Universidad de Bremen. (Datos tomados de Jansen *et al.*, 1998)

Elemento	Medida precisa (% en peso)	Limite de detección (% en peso)
K	0.2	0.017
Ca	0.08	0.014
Ti	0.12	0.006
Fe	0.021	0.0006
Mn	0.14	--
Sr	0.026	--

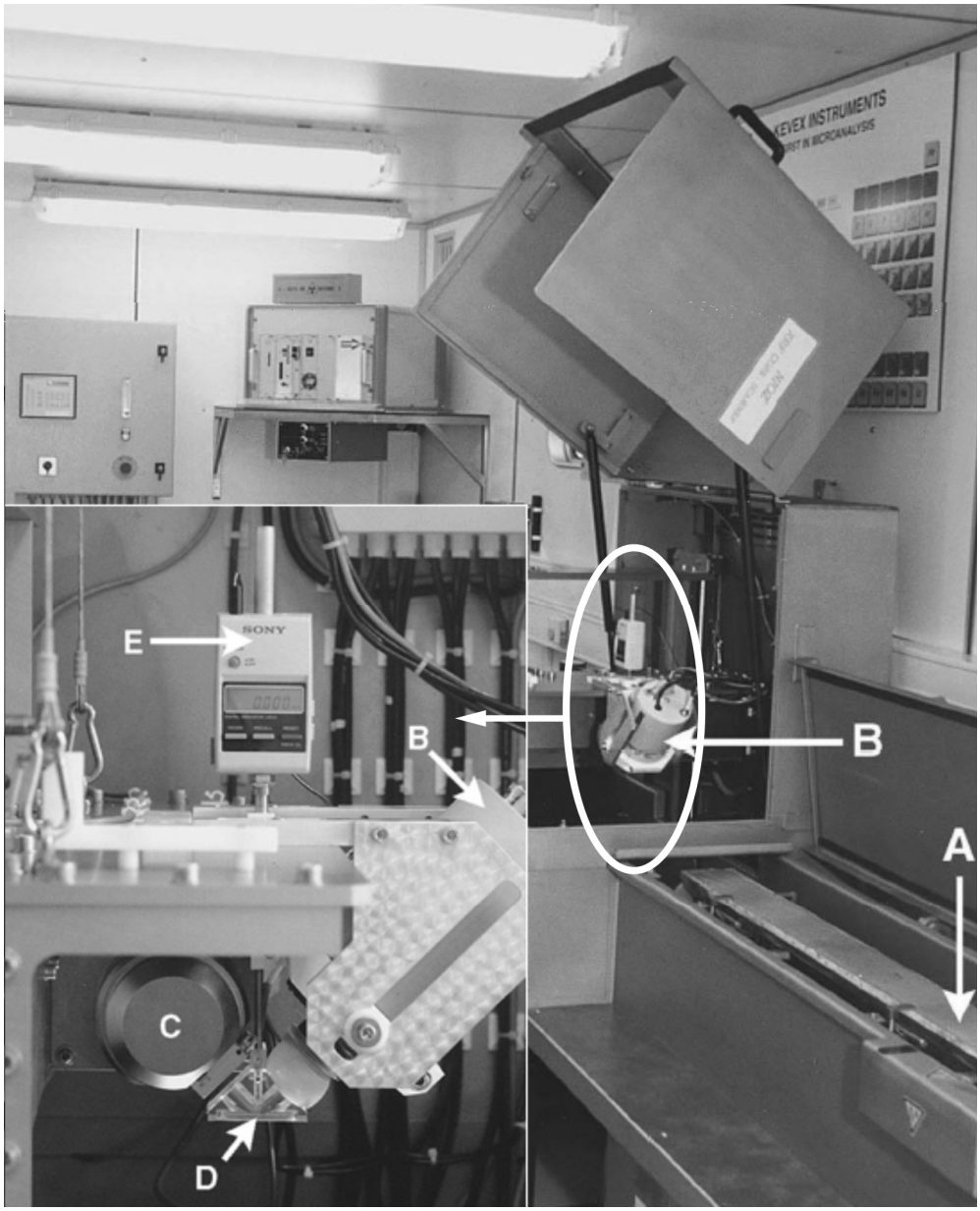


Figura 4.6. Esquema del XRF-Core Scanner de la universidad de Bremen. (A) El testigo o *U-channel* se sitúa sobre el carro que lo desplazará durante el proceso de medida. (B) Sistema de adquisición de datos de XRF. En el cuadro de la izquierda se muestra en detalle la unidad de generación de rayos X y adquisición de datos. (C) Tubo de generación de rayos X. (D) Prisma hueco insuflado con He. (E) Sensor de posición encargado de controlar la bajada del prisma sobre la superficie de la muestra. (Modificado de Jansen *et al.,* 1998).

Muestras discretas

Adicionalmente, se realizaron determinaciones cuantitativas por XRF de grupos de muestras discretas seleccionados en los distintos testigos con un doble objetivo: (a) calibrar los datos semicuantitativos obtenidos en el *core-scanner* y (b) obtener las concentraciones típicas de otros elementos de interés. Para ello se utilizó el equipo XRF del CACTI (SIEMENS SRS 3000), con el que se obtuvieron las concentraciones de los siguientes elementos:

Mayoritarios (%) = Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, S, Cl, K_2O, CaO, TiO_2, Fe_2O_3

Minoritarios (ppm) = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, Pb

De los 7 elementos analizados en continuo, solamente el Ca, Ti, Fe y Mn mostraron una correlación moderadamente buena en la intercalibración de los datos discretos y continuos. Los coeficientes de determinación r^2 para estos elementos se situaron dependiendo del testigo analizado entre 0.41-0.77 para el Ca, 0.62-0.72 para el Ti, 0.35-0.52 para el Fe y 0.23-0.61 para el Mn. El K, el Sr y el Cu mostraron r^2 próximos a 0. Estas relaciones se emplearon únicamente para obtener un valor porcentual de contenido en $CaCO_3$ necesario para normalizar las propiedades magnéticas dependientes de la concentración a este componente.

4.2.6.4. Extracción secuencial

Con el objetivo de evaluar la movilidad de los elementos sensibles a los procesos redox durante el enterramiento del sedimento, se determinó la distribución de Mn entre las tres fases de sedimento definidas por Ure *et al.* (1993). Este método permite estimar la cantidad de Mn ligado a: a) Posiciones fácilmente intercambiables y carbonatos, mediante tratamiento con ácido acético glacial 0.11M, b) Óxidos y oxihidróxidos tras su ataque con hidrocloruro de hidroxilamonio 0.1 M acidificado a pH 2 con ácido nítrico y c) a sulfuros y compuestos orgánicos, empleando para su extracción peróxido de hidrógeno 8.8 M y acetato amónico 1M.

4.2.7. Análisis mineralógico: XRD

La composición mineralógica de las muestras se determinó mediante difracción de rayos X (XRD) de la muestra total. Las muestras deben estar previamente molidas para conseguir un tamaño medio de partícula entre 5 y 10 µm, tal como requiere esta técnica. El instrumento empleado en este análisis fue un difractómetro Siemens D-5000 con una radiación Cu-K_α.

Tras la identificación de las fases minerales presentes se llevó a cabo un análisis semicuantitativo en función de la intensidad relativa de los picos característicos de los minerales identificados.

4.2.8. Propiedades magnéticas

Se midieron las propiedades magnéticas de muestras discretas de tamaños paleomagnético estándar y de 18 mm de diámetro por 17 mm de alto, así como de *U-channels*. Las medidas de histéresis y de variación de la M_s o κ con la temperatura se llevaron a cabo en submuestras adecuadas a las características de cada instrumento.

La medida de las propiedades magnéticas realizada durante esta investigación se llevó a cabo en los laboratorios que se citan a continuación:

Laboratorio de Paleomagnetismo, Magnetismo Ambiental y Arqueomagnetismo de la Universidad de Vigo.

Laboratorio de Paleomagnetismo y Magnetismo de Rocas del Instituto Politécnico Federal de Zürich (ETHZ) en Suiza.

Laboratorio de Paleomagnetismo del Centro Oceanográfico de Southampton/Escuela de Ciencias del Océano y de la Tierra (SOC-SOES), Universidad de Southampton, Reino Unido.

Laboratorio de Magnetismo, Universidad de Bremen, Alemania.

Laboratorio de Paleomagnetismo "Fort Hoofddijk", Universidad de Utrecht, Holanda.

Dada la variedad de equipamiento empleado en estos laboratorios, las tablas 4.3 y 4.4 muestran de forma resumida los equipos utilizados y las medidas realizadas en cada uno de ellos, respectivamente.

4.2.8.1. Susceptibilidad magnética

En función del tipo de muestra y de los instrumentos utilizados ha sido posible obtener:

κ. Para su determinación en muestras discretas se han utilizado sensores AGICO Kappabridge (modelos KLY-3S, KLY-2). En el caso de la medida sobre *U-channels* las sondas utilizadas fueron Bartington (modelos MS2-C, MS2-F)

κ_{fd}. El medidor Bartington MS2-B permite operar a dos frecuencias. La frecuencia más baja es de 470 Hz y la alta es de 4.700 Hz.

Susceptibilidad ferrimagnética, κ_{ferri} Este valor se determinó a partir de los datos de histéresis. Los instrumentos empleados se describen en la sección correspondiente.

Tabla 4.3. Tipos de análisis llevados a cabo en las muestras en cada laboratorio.

Testigo	Vigo	Zürich	Southampton	Bremen	Utrecht
CGPOR-1	IRM	Susceptibilidad NRM	ARM C. Curie	---	---
CGPOR-2	IRM	Susceptibilidad NRM	ARM C. Curie	---	---
CGPOR-3	IRM	Susceptibilidad NRM	ARM C. Curie	---	---
CGVIR-13	NRM	Susceptibilidad Susc. Frecuencia Histeresis	ARM IRM C. Curie	---	Histeresis FORC
CGVIR-36	NRM	Susceptibilidad Susc. Frecuencia Histeresis	ARM IRM C. Curie	---	Histeresis FORC
CGPL-00-6	---	Susceptibilidad Susc. Frecuencia Histeresis	NRM ARM IRM C. Curie	---	Histeresis FORC
CGPL-00-1	---	Susceptibilidad Susc. Frecuencia NRM Histeresis	NRM ARM IRM C. Curie	---	Histeresis FORC C. Curie
ZV-18	---	---	---	Susceptibilidad ARM IRM	Histeresis FORC
ZV-20	---	---	---	Susceptibilidad ARM IRM	Histeresis FORC
ZV-24	---	---	---	Susceptibilidad ARM IRM	Histeresis FORC
ZV-27	---	---	Susceptibilidad ARM IRM	---	Histeresis FORC
ZV-30	---	---	---	Susceptibilidad ARM IRM	Histeresis FORC

Tabla 4.4. Instrumentación utilizada en los distintos laboratorios visitados durante este trabajo ordenada por el tipo de medida o experimento.

Medida / Experimento		Vigo	Zürich	Southampton	Bremen	Utrecht
Susceptibilidad	Campo Bajo	AGICO KLY-3S	AGICO KLY-2	---	AGICO KLY-2 BARTINGTON MS2-F	---
	Depend. frecuencia	BARTINGTON MS2-B	BARTINGTON MS2-B	BARTINGTON MS2-B	---	---
	Campo Alto	---	Micromag VSM	---	Micromag AGM	Micromag AGM
NRM		AGICO JR-5A	2G 755R	2G 755R	2G 755R	---
ARM		AGICO AMU-1	---	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	---
IRM		MMPM-9	---	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	Micromag AGM
Desimanación AF		AGICO LDA-3	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	Unidad acoplada al magnetómetro 2G	---
Histéresis		---	Micromag VSM	---	AGM Micromag	Micromag AGM
Curvas de Curie		---	---	VFTB	---	Balanza de Curie

4.2.8.2. Medidas de remanencia

Para la realización de estas medidas se emplearon magnetómetros de dos tipos:

Magnetómetros de Revolución (Spinner). El empleado en este trabajo fue un AGICO JR-5A.

Magnetómetros Criogénicos. Tanto las muestras discretas como los *U-channels* se midieron con magnetómetros 2G triaxiales DC SQUID. En el caso de los *U-channels* se emplearon modelos del tipo long-core de acceso estrecho. Este diseño permite el paso a través del sistema de testigos de hasta 150 cm de longitud.

NRM

Se analizaron las declinaciones e inclinaciones de todas las desimanaciones por AF de la NRM con el objetivo de obtener un registro de

calidad de la Variación Secular del campo geomagnético para esta zona de la Península Ibérica. Para ello se empleó la herramienta de análisis *DataWizard v. 2.18* (cortesía de T. Frederichs). Los datos obtenidos no fueron satisfactorios y, por tanto, no se presentarán en los siguientes capítulos.

ARM

En este trabajo se emplearon campos AF de 100 mT y DC de 50 µT para la generación de ARM.

En el caso de las muestras discretas medidas con el magnetómetro JR-5A se empleó un equipo desimanador AF con unidad ARM incorporada (AGICO LDA-3/AMU-1). Este instrumento es independiente del magnetómetro. Los magnetómetros criogénicos empleados disponían de equipamiento en línea para desimanación AF, con capacidad de producción de ARM, tanto los de tipo *long-core* como los de muestras discretas.

IRM

Como en el caso de la ARM, esta remanencia inducida artificialmente requiere de la generación de un campo por medio de un instrumento destinado a tal fin.

El imanador de pulsos MMPM-9, con capacidad de generar campos de hasta 3T en su bobina de diámetro paleomagnético estándar, fue el equipo utilizado para imanar las muestras medidas en el JR-5A.

La unidad generadora de IRM del laboratorio de Southampton permite generar un campo de hasta 900 mT, con la ventaja de que se pueden introducir en ella los *U-Channels* de hasta 150 cm. de longitud. Esta unidad es independiente del magnetómetro criogénico 2G, con lo que el proceso de adquisición progresiva de IRM debe realizarse manualmente.

En el laboratorio de Bremen se empleó una unidad similar configurada en línea con el magnetómetro, permitiendo de ese modo automatizar el proceso de

medida. El campo máximo alcanzado por esta unidad es de 700 mT. Otra de las ventajas del sistema existente en Bremen es la posibilidad de medir exactamente la intensidad del pulso magnético generado debido a un sistema de monitorización del campo, desarrollado en este mismo laboratorio.

También se llevaron a cabo medidas de adquisición de IRM sobre muestras discretas empleando la VFTB (*Variable Field Translational Balance*) disponible en Southampton. La calidad de las medidas obtenidas con este instrumento no fue suficiente y se limitó su uso a las muestras más intensas.

Por último, durante las medidas de histéresis también se llevaron a cabo experimentos de adquisición de IRM durante la fase de determinación de la coercitividad de la remanencia (H_{cr})

Además de los experimentos de adquisición progresiva de la remanencia también se llevó a cabo una reimanación DC en campo BF, obteniendo así los valores de H_{cr}, S-ratio a -0.1T y -0.3 T, HIRM y MIRM.

Finalmente, en las muestras correspondientes a los intervalos de mayor interés se llevó a cabo un análisis de componentes siguiendo el método de Kruiver *et al.,* (2001).

4.2.8.3. Histéresis

Las medidas de ciclos de histéresis sobre muestras discretas se realizaron en los siguientes instrumentos:

VSM Micromag

AGM Micromag

VFTB

En la mayoría de las muestras el campo se hizo oscilar entre 500 mT y -500 mT. En aquellas muestras que presentaban una alta coercitividad se llevó a

cabo una medida entre los campos máximos que el instrumento era capaz de generar, que en el caso del Micromag AGM fueron +/- 2 T.

Como en el caso de la IRM, los datos medidos con la VFTB mostraban demasiado ruido y solo se consideró su uso en muestras de intensidad elevada.

4.2.8.4. Curvas de Curie

Se han empleado tanto una VFTB como una balanza de Curie para determinar la variación con la temperatura de la magnetización de muestras discretas de interés específico.

Algunas muestras se sometieron a un proceso cíclico en el que se calentaban hasta una determinada temperatura, se dejaban enfriar hasta temperatura ambiente y nuevamente se calentaban, alcanzando temperaturas progresivamente más altas, hasta llegar a 700 ºC. De este modo es posible identificar temperaturas críticas a partir de las que el proceso se vuelve irreversible y en último término emplear dicho comportamiento como diagnóstico del mineral responsable de la magnetización observada.

4.2.8.5. Intercalibración

Uno de los objetivos de la red Mag-Net de la U.E., de la que el laboratorio de Vigo formó parte entre los años 1998-2002, consistió en la puesta en marcha de una base de datos de magnetismo de rocas. Dicho objetivo necesita ineludiblemente la comparación de resultados obtenidos en distintos laboratorios y/o incluso con distintos instrumentos dentro de un mismo marco de referencia.

Se planteó pues un ejercicio de intercalibración de dos parámetros básicos como son la κ y la κ_{ARM}. En este apartado se presentan con más profundidad los resultados obtenidos en el laboratorio de Vigo y se resumen los resultados del conjunto de los laboratorios. Los detalles de este trabajo se pueden encontrar en Sagnotti *et al.*, (2003).

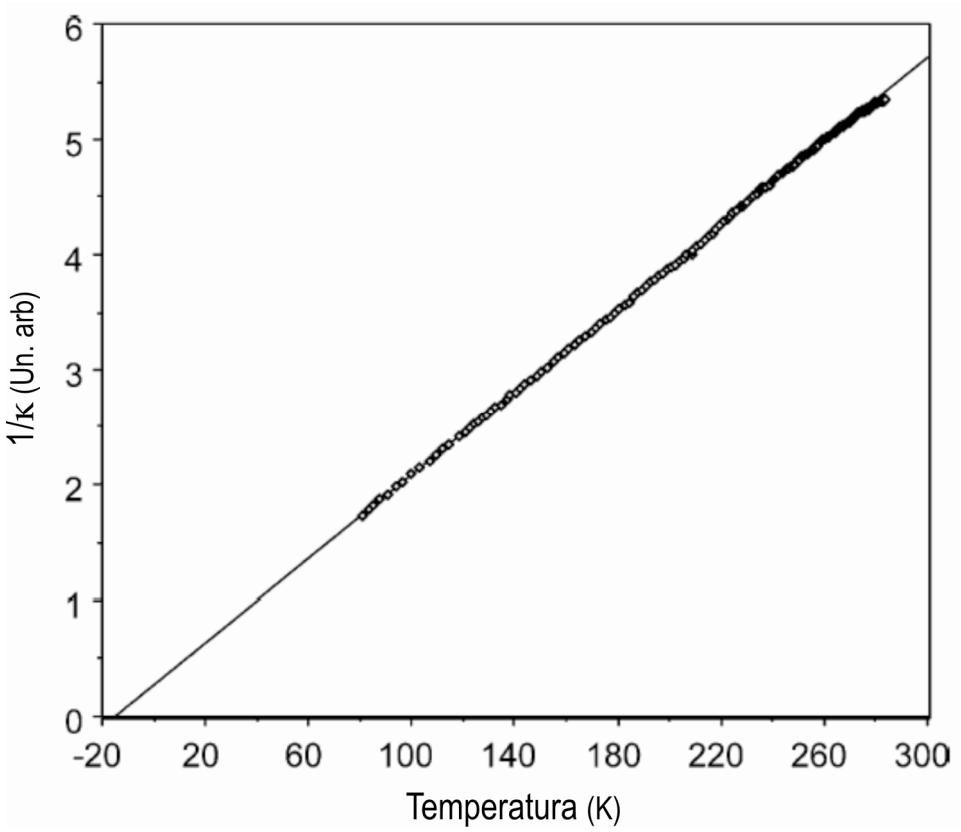


Figura 4.7. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética de la sal de Gd. Su linealidad permite llevar a cabo de manera sencilla la estandarización de todos los valores a una misma temperatura. (Modificada de Sagnotti *et al.,* 2003).

A modo de síntesis, el protocolo consistió en la medida de la susceptibilidad de una sal de gadolinio (Gd_2O_3, 99.9% pureza) en los diferentes instrumentos disponibles para llevar a cabo esta medida en los laboratorios participantes. Se seleccionó este material por (a) estabilidad química, (b) su alta susceptibilidad específica, (c) la independencia de su susceptibilidad respecto a la frecuencia e intensidad del campo aplicado, (d) su dependencia respecto de la temperatura según la ley de Curie-Weiss (Fig. 4.7). Este último factor permite estandarizar los valores de susceptibilidad a una temperatura de 20º mediante la expresión:

$$\chi_c = \chi(291 + T(^{o}C))/311 \qquad \text{(ec. 4.1)}$$

Por último, su χ está tabulada (Holtzberg *et al.,* 1970), con un valor de 1845 x 10^{-9} m^3/kg. Estas propiedades ponen de manifiesto la idoneidad de este material para este tipo de estudios (Jackson, 2000).

También se empleó un cemento comercial "pozzolanico 355" para la medida de la ARM y de la κ, tanto en muestras discretas como en *U-Channels*. Se escogió este cemento por ser una fuente de material homogéneo y de grano fino, capaz de adquirir una remanencia estable debido a la existencia mayoritaria de granos de magnetita de tamaño SD.

La contribución del laboratorio de Vigo consistió en la medición de la susceptibilidad magnética y su dependencia de la frecuencia de la muestra de Gadolinio número 9 del lote empleado para la intercalibración, con un peso de 7.015 g. Para ello se emplearon los sensores AGICO KLY-3S y Bartington MS2B (Tablas 4.5 y 4.6, respectivamente).

Tabla 4.5. Resultados de la medida de susceptibilidad magnética de la sal de Gd para las tres series llevadas a cabo.

Serie	T (ºC)	N	κ (10^{-6} SI)	χ (10^{-9} m^3 / kg)	χ a 20ºC (10^{-9} m^3 / kg)
1	22	24	1219±0.003	1738±0.004	1749±0.004
2	22	24	1220±0.002	1739±0.003	1750±0.003
3	22	24	1219±0.002	1738±0.002	1749±0.002
Media	**22**	**72**	**1219±0.002**	**1738±0.003**	**1749±0.003**

Otra de las tareas llevadas a cabo durante este experimento consistió en la medida de la susceptibilidad magnética de la muestra de cemento "pozzolanico" número 10 del lote inicial, con un peso de 11.53 g (Tabla 4.7). También se midió su ARM original, impartida en el Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia de Roma, (Tabla 4.8).

Tabla 4.6. Datos de la dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad de la sal de Gd obtenidos para tres series de medidas.

Serie	Frec.	T (ºC)	N	κ (10^{-5} SI)	χ (10^{-9} m^3 / kg)	χ a 20ºC (10^{-9} m^3 / kg)	χ_{fd} (%)
1	LF	27	10	121.8±0.8	1735.6±11.4	1774.8±11.7	0.8±0.8
	HF	27	10	120.8±0.2	1722.3±2.9	1761.1±2.9	
2	LF	28	10	120.9±0.1	1723.5±1.4	1765.0±1.5	-0.1±0.2
	HF	28	10	120.8±0.2	1722.3±2.8	1766.6±2.9	
3	LF	28	10	121.3±1	1729.0±14.3	1773.5±14.6	0.6±0.9
	HF	28	10	120.7±0.1	1721.2±1.4	1762.7±1.5	
Media	**LF**	**27.5**	**30**	**121.3±1.9**	**1729.4±27.1**	**1771.1±27.8**	**0.4±2.0**
	HF	**27.5**	**30**	**120.8±0.5**	**1722.0±7.1**	**1763.5±7.3**	

Finalmente se desimanó y generó una nueva ARM en el laboratorio de Vigo con los mismos parámetros que en la impartida en Roma (100 mT de campo AF y 0.05 mT de campo DC, Tabla 4.8). Los instrumentos empleados fueron el sensor Bartington MS2B para la medida de la susceptibilidad magnética y la unidad generadora de ARM LDA-3/AMU-1 de AGICO. La remanencia se midió en un magnetómetro JR-5A de este mismo fabricante. La muestra de cemento era la número 10 del lote inicial y su peso era de 11.53 g.

Tabla 4.7. Susceptibilidad magnética y su dependencia de la frecuencia de la muestra de cemento "pozzolanico" C-10.

Serie	Frecuencia	T (ºC)	N	κ (10^{-5} SI)	χ (10^{-8} m^3 / kg)	χ a 20ºC (10^{-8} m^3 / kg)	χ_{fd} (%)
1	LF	27	32	510.7±0.2	442.9±0.2	452.9±0.2	3.3±0.1
	HF	27	32	493.8±0.5	428.3±0.4	437.9±0.4	

Como conclusiones principales de este trabajo se extrae que en la medida de la susceptibilidad magnética, los laboratorios que emplean un medidor AGICO Kappabridge se encuentran bastante bien intercalibrados (1.3% de variación), pero sus resultados son un 6% más bajos que los tabulados para la sal de Gd. Para el sensor Bartington, la variación observada entre los resultados de los distintos laboratorios es de un 4.1%. Los valores de κ obtenidos son entre un 2% y un 14% más bajos que los resultantes del Kappabridge.

Tabla 4.8. Resultados de los experimentos relacionados con la medida de la ARM de la muestra C-10 de cemento "pozzolanico".

Experimento	N	Magnetización (10^{-2} A / m)	Magnetización específica (10^{-5} A m^2/ kg)	χ_{ARM} (10^{-7} m^3 / kg)
Medida de ARM generada en el INGV, Roma	32	139.9±0.8	151.7±0.9	381.1±0.023
Desimanación a 100 mT	32	7.55±0.03	8.181±0.033	20.55±0.008
Generación de nueva ARM (AF 100 mT, DC 0.05 mT)	32	240.1±1.0	260.3±1.6	654.0±0.039

La medida de la ARM mostró una buena agrupación entre laboratorios, con un 3.4% de variación. Sin embargo, la generación de ARM mostró una mayor dispersión, en torno a 20.5% del valor medio obtenido en los distintos laboratorios.

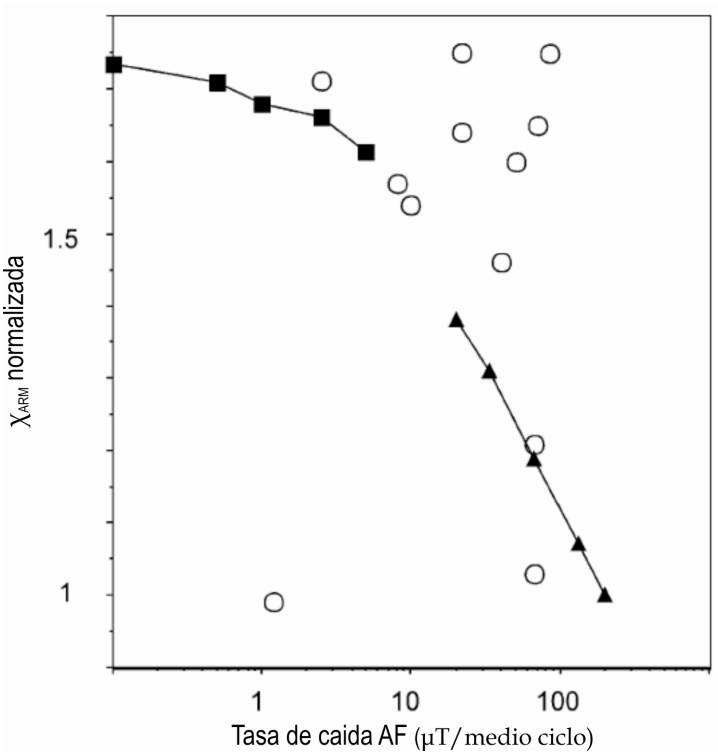


Figura 4.8. Relación entre la χ_{ARM} y la tasa de decrecimiento del campo AF empleado en su generación. Los cuadrados son medidas obtenidas en un desimanador Schonsted. Los triángulos representan las muestras imanadas en un sistema 2G. Estas medidas se realizaron en el Centro Europeo para la Enseñanza e Investigación en Geociencias y Medioambiente (CEREGE). Las muestras del resto de laboratorios participantes en la intercalibración se representan con círculos. (Modificada de Sagnotti *et al.,* 2003).

Se cree que la tasa de caída del campo AF (Fig. 4.8) es determinante en la dispersión observada. Además, el acoplamiento entre las bobinas AF y DC, así como el ángulo que ambos campos forman, se postulan como fuentes adicionales que expliquen la dispersión observada.

Estos resultados garantizan, por tanto, la integridad y comparabilidad de los resultados presentados en esta Tesis, considerando la variedad de instrumentos empleados. La moderada dispersión de los resultados de generación de ARM no se ha considerado que ejerza una influencia importante en los resultados, ya que su interpretación se ha basado principalmente en variaciones relativas y en su relación con la IRM, ambas medidas en el mismo instrumento.

Es necesario, por tanto, tomar con cautela datos basados en la medida de la ARM. El ejemplo más claro es el uso del King Plot, donde se emplean dos propiedades medidas con instrumentos independientes, siendo una de ellas la κ_a. Este estudio ha demostrado que muestras del mismo material, sometidas a los mismos campos de adquisición de la ARM en distintos instrumentos, aparecen representadas en este diagrama en un amplio rango de posiciones (Fig. 4.9).

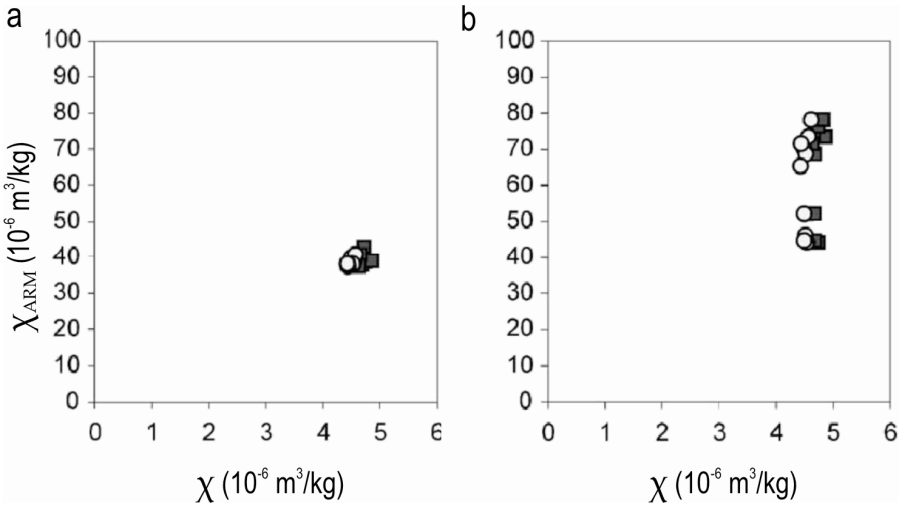


Figura 4.9. ARM de las muestras utilizadas en el ejercicio de intercalibración. (a) ARM generada y medida en el INGV. (b) Datos de ARM obtenidos en las mismas condiciones en los laboratorios participantes en la intercalibración. (Modificada de Sagnotti *et al.*, 2003).

4.3. VOLUMEN DE DATOS

En la tabla 4.9 se muestra el volumen de datos considerado en esta Tesis agrupado por tipo de medida.

Tabla 4.9. Volumen de datos obtenidos durante el procesado de las muestras desglosado por el tipo de experimento

	Tipo de Datos	Variables	Muestras	Datos
Texturales		6	368	2208
Dataciones			15	15
Microscopia				
	Óptica		5	5
	SEM		20	20
	TEM		5	5
Magnéticos	*Generales*	21	1559	32739
	Termomagnéticas		89	89
	Histéresis	4	190	760
	FORC		47	47
Composicionales				
	LECO	4	218	872
	XRF Discreto	23	212	4876
	XRF U-Channels	7	1691	11837
	Extracción Secuencial	3	19	57
	XRD		90	90
			Total Estimado =	**53620**

Diagénesis Temprana de los Minerales Magnéticos en Ambientes Marinos de Transición: una Firma Geoquímica del Forzamiento Hidrodinámico.

Estudio de la Ría de Pontevedra

Capítulo 5

RESUMEN

La susceptibilidad magnética (χ) de los sedimentos superficiales de la Ría de Pontevedra (NO de España) muestra un control textural característico, determinado por las condiciones hidrodinámicas. Los materiales más gruesos (arenas y gravas) constituidos por carbonatos bioclásticos de naturaleza diamagnética, se disponen hacia las márgenes de la Ría, donde la energía es menor. Los sedimentos fangosos, por el contrario, se depositan en la zona central y más profunda de la ría donde la energía es menor. Se han obtenido tres testigos de gravedad en la zona interna (CGPOR-1), media (CGPOR-2) y externa (CGPOR-3) del eje central de la ría, representando tres niveles energéticos crecientes hacia la zona externa de la misma. Estos testigos se emplearon en la medición de las propiedades magnéticas, la determinación de las características geoquímicas y para la caracterización del régimen hidrodinámico de los 90 cm superiores del registro sedimentario. Los perfiles de χ presentan un patrón característico, controlado principalmente por la profundidad de la lámina de agua. Las curvas de adquisición de remanencia magnética isotérmica permitieron identificar una zonación vertical característica, en la que se identifican 3 zonas bien definidas en función de su grado de saturación magnética. El comportamiento magnético dominante en cada una de estas zonas aparece asociado a magnetita, goetita o greigita. Esta zonación vertical se interpreta como el resultado de cambios magnetomineralógicos ocurridos durante la diagénesis temprana. La profundidad a la que cada zona se manifiesta depende principalmente de la distancia a mar abierto. Las zonas dominadas por magnetita (superior) presentan un mayor espesor en la parte más externa de la ría. Esta zona pierde espesor hacia el interior de la ría, de modo que en la parte más interna únicamente se observan características de la zona dominada por greigita (inferior). La buena correlación existente entre los parámetros magnéticos y geoquímicos, así como la correlación positiva existente entre la χ y 2Fe/S, o entre B_{cr} y C/S demuestra que las variaciones de las propiedades magnéticas con la profundidad están controladas diagenéticamente, y que estos parámetros se pueden emplear como indicadores para la detección de fenómenos de diagénesis temprana. Se han obtenido otras correlaciones positivas y significativas entre la χ de la fracción fango y las alturas de ola modelizadas, y entre otros parámetros magnéticos e hidrodinámicos, de modo que se ha puesto de manifiesto la existencia de un forzamiento de la evolución diagenética por parte del clima marítimo. El análisis conjunto de los datos magnéticos, geoquímicos e hidrodinámicos indican en último término que la distribución de sedimentos y la evolución diagenética de este tipo de ambientes sedimentarios de transición depende en gran medida de la distribución local de la energía transportada por el oleaje, así como de la profundidad, más que de los procesos de circulación derivados de un comportamiento estuárico.

El trabajo de investigación presentado en este capítulo es una contribución al artículo:

Rey, D., Mohamed, K. J., Bernabeu, A., Rubio, B. y Vilas, F. 2005. Early diagenesis of magnetic minerals in marine transitional environments: Geochemical signatures of hydrodynamic forcing. *Marine Geology*. **215**(3-4), 215-236

ABSTRACT

The low-field magnetic susceptibility (χ) of surficial sediments from the Ría de Pontevedra (NW Spain) shows a characteristic, hydrodynamically driven textural control, where diamagnetic sandy bioclastic carbonates occur toward the coastline, leaving the finer muddy sediments to be deposited in the central and deeper areas of the ría. Three gravity cores were collected from the inner (CGPOR-1), middle (CGPOR-2) and outer (CGPOR-3) zones of the clayey-rich central axis of the ría, from which the magnetic properties, geochemical characteristics and hydrodynamic regime of the uppermost 90 cm of the sediment record were reconstructed. χ profiles have a distinctive pattern that is controlled by depth. Isothermal remanent magnetization (IRM) acquisition curves facilitated the identification of three well-defined zones with depth, depending on their degree of magnetic saturation, and thus of their dominant magnetic behaviour: magnetite-like, goethite-like and greigite-like. This zonation is interpreted as the result of mineralogical changes during early diagenesis. The relative depths of each zone are mostly dependent on distance to the open sea, with the magnetite-like zones being thicker in the outermost part of the ría. Toward the inner part of the ría, the three zones become shallower and thinner. In the innermost areas, only greigite-like coercivities are observed. Good correlation between magnetic and geochemical parameters such as χ vs. 2Fe/S, or H_{cr} vs. C/S, demonstrates that magnetic property variations with depth are diagenetically controlled, and that these parameters can be used as magnetic proxies for early diagenesis. Similar significant positive correlations were found between χ of the clay fraction and modelled wave heights, and between other magnetic and hydrodynamic parameters, providing magnetic evidence of cryptic wave climate forcing of the diagenetic pathway. The combined analysis of the magnetic, geochemical and hydrodynamic data ultimately indicates that the sediment distribution and subsequent diagenetic pathway in this type of transitional environment mostly depend on the local distribution of wave energy and water depth, rather than on estuarine-like circulation processes.

The research work presented in this chapter is a contribution to the paper:

Rey, D., Mohamed, K. J., Bernabeu, A., Rubio, B. y Vilas, F. 2005. Early diagenesis of magnetic minerals in marine transitional environments: Geochemical signatures of hydrodynamic forcing. *Marine Geology*. **215**(3-4), 215-236

Capítulo 5

Diagénesis temprana de los minerales magnéticos en ambientes marinos de transición: una firma geoquímica del forzamiento hidrodinámico. Estudio de la Ría de Pontevedra

5.1. INTRODUCCIÓN

La utilización de las propiedades magnéticas de los sedimentos marinos como herramienta útil en el estudio de los cambios diagenéticos de ambientes marinos ha sido ampliamente demostrada desde hace algunas décadas. La importancia de estas técnicas se basa en la capacidad que poseen para identificar el grado de alteración de la señal paleomagnética o de magnetismo de rocas causado por los cambios en la mineralogía magnética ocurridos durante los procesos diagenéticos (Thompson y Oldfield, 1986; Verosub y Roberts, 1995; Dekkers, 1997; Evans y Heller, 2003). Las propiedades magnéticas estudiadas de forma independiente también permiten obtener información útil. La evolución

post-deposicional de una gran parte de los sedimentos marinos depende de su contenido en materia orgánica, tasa de sedimentación, oxigenación de las aguas próximas al fondo y grado de mezcla en la capa superficial del sedimento (Karlin y Levi, 1985; Canfield y Berner, 1987; Karlin *et al.,* 1987; Leslie *et al.,* 1990b; Robinson y Sahota, 2000; Robinson, 2001; Larrasoaña *et al.,* 2003). Estas características del medio de sedimentación serán las responsables en último término, y en caso de darse, del desarrollo de condiciones subóxicas o anóxicas en el sedimento. Bajo estas condiciones, causadas por los procesos de remineralización llevados a cabo principalmente por bacterias, se produce la disolución y/o transformación de los óxidos de Fe magnéticos (Karlin y Levi, 1983; Karlin, 1990b; Bloemendal *et al.,* 1992; Dekkers, 1997; Passier *et al.,* 1998; Roberts *et al.,* 1999; Frederichs *et al.,* 1999; Robinson *et al.,* 2000; Yamazaki *et al.,* 2003; Emiroglu *et al.,* 2004; Funk *et al.,* 2004; Liu *et al.,* 2004).

Los ambientes costeros de transición en áreas con presencia de afloramientos estacionales, como son las Rías Baixas gallegas, en la costa NO de España, presentan habitualmente tasas de sedimentación altas (1-3 mm año^{-1}) y elevados aportes de materia orgánica (Rubio *et al.,* 2001). Por tanto, en estos ambientes tienen lugar intensos fenómenos de diagénesis durante las etapas iniciales de enterramiento, bajo condiciones que abarcan desde óxicas hasta subóxicas-sulfídicas (Berner, 1981). Contrariamente a lo habitual en otro tipo de ambientes más estudiados, como la plataforma continental o los ambientes marinos profundos, donde la diagénesis está controlada principalmente por el grado de difusión del oxigeno desde las aguas del fondo hacia el sedimento (Jouanneau *et al.,* 2002; Scourse y Austin, 2002; Jago y Jones, 2002), la evolución diagenética en los ambientes de ría depende básicamente de la profundidad de la lámina de agua, la distribución de energía transportada por el oleaje a lo largo de la costa y su consiguiente distribución textural, y del grado y frecuencia de la removilización de los sedimentos del fondo. Bajo similares condiciones de aporte de materia orgánica y tasa de sedimentación, el clima marítimo, la morfología de

la costa y la profundidad de la lámina de agua son los factores costeros que controlan en mayor medida la evolución geoquímica de los sedimentos.

Los ambientes de transición como la Ría de Pontevedra, localizada en la costa atlántica al noroeste de España (Fig. 5.1) proporcionan una oportunidad de gran valor para llevar a cabo estudios sobre la diagénesis bajo un amplio rango de condiciones geoquímicas, y para comprobar hasta donde es posible interpretar la señal diagenética en relación a las heterogeneidades existentes en el material original. El presente estudio pretende explicar el efecto que estos procesos tienen sobre las propiedades magnéticas de los sedimentos de una ría, y como éstos proporcionan información de gran interés acerca de la evolución post-deposicional de los sedimentos costeros. En este trabajo, además, se evalúa la capacidad de las propiedades magnéticas para revelar el papel que juegan factores como la profundidad de la lámina de agua y el clima marítimo, y por tanto comprender mejor su papel en este tipo de ambientes sedimentarios.

5.2. ÁREA DE ESTUDIO

La Ría de Pontevedra es un entrante costero profundo con forma de embudo situado en la zona meridional de la costa gallega, en el NO de España (Fig. 5.1). Su longitud es de unos 30 km, con una anchura máxima de 12 km en la boca. Su dinámica sedimentaria presenta algunas similitudes con la de los estuarios dominados por oleaje, aunque en este caso el aporte de agua dulce de origen continental es menor y la elevada producción primaria tiene su origen en la existencia de fenómenos de afloramiento costero estacional (Prego *et al.,* 2001). La tasa media de sedimentación es de aproximadamente 1 mm año^{-1} (Rubio *et al.,* 2001). El oleaje ejerce un control importante sobre la distribución de sedimentos (Vilas *et al.,* 2005). Los sedimentos fangosos y ricos en materia orgánica se acumulan en las zonas de baja energía situadas a lo largo del eje central, más profundo, y en las zonas más protegidas de la zona interna de la ría. Los sedimentos bioclásticos, más gruesos y ricos en carbonatos se depositan en los márgenes de la ría y en la parte externa, donde son más fuertes las condiciones

energéticas debidas al oleaje. El oleaje afecta al sedimento causando su removilización periódica y, consecuentemente, la oxigenación de la parte superior del mismo. Este aporte de oxígeno inhibe la reducción del sulfato y contribuye a la formación de óxidos de hierro autigénicos como resultado de la reacción del hierro disuelto que difunde desde las capas anóxicas situadas en niveles inferiores (Rubio *et al.,* 2001). Este mecanismo también parece ser responsable de la disminución gradual de materia orgánica observada en los sedimentos fangosos de las zonas externas de la ría.

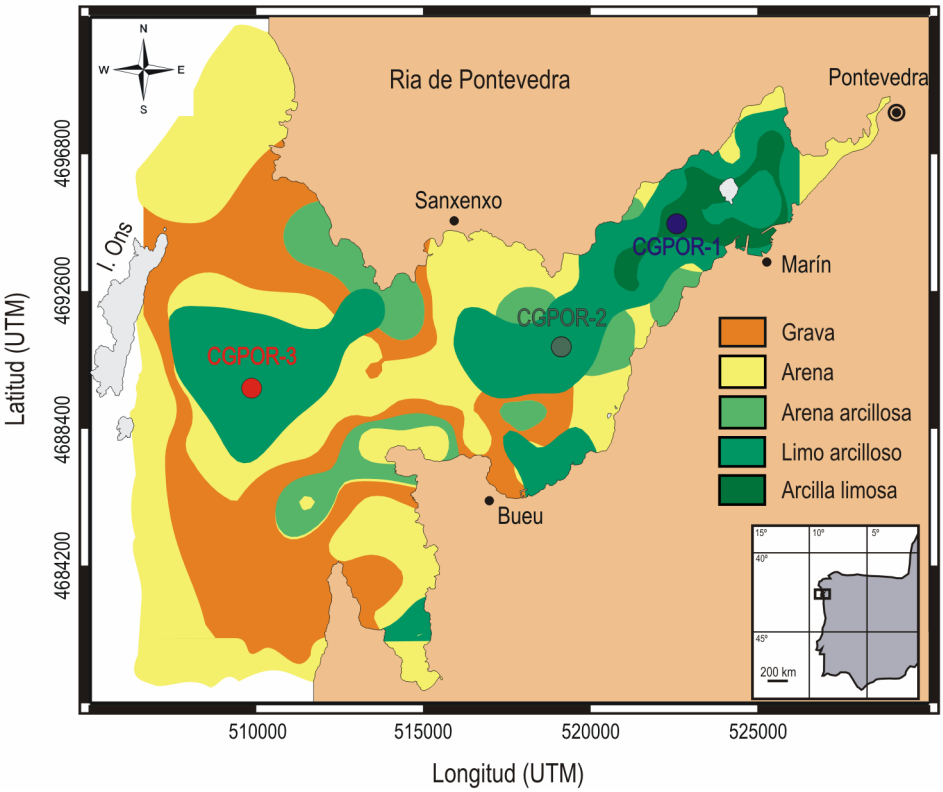


Figura 5.1. Distribución de sedimentos en la Ría de Pontevedra y localización de los testigos estudiados (Modificado de Rubio *et al.,* 2001).

Trabajos previos en el área (Rey *et al.,* 2000; López-Rodríguez *et al.,* 2000; Mohamed *et al.,* 2001) sugirieron que la distribución de la susceptibilidad magnética del sedimento superficial (Fig. 5.2) se puede explicar en gran medida a partir de esta interrelación entre las características hidrodinámicas y texturales de

la ría. El incremento en materiales carbonatados diagenéticas hacia los márgenes de la ría, donde se produce la acumulación de material grueso, da como resultado valores de susceptibilidad bajos. Los valores más altos de este parámetro se dan a lo largo del eje central, donde el contenido en arcillas es más alto y los carbonatos biogénicos son más escasos, y hacia la zona externa de la ría, donde dominan las condiciones oxidantes y se favorece la formación de óxidos y oxihidróxidos de hierro autigénicos. La susceptibilidad magnética en el eje central disminuye gradualmente hacia la parte interna de la ría, ya que la descomposición de la materia orgánica da lugar a condiciones reductoras. Este ambiente anóxico/sulfídico tiene como consecuencia la disolución de los óxidos y oxihidróxidos magnéticos que dominan la señal en las zonas externas de la ría.

5.3. MATERIAL Y MÉTODOS

Se extrajeron tres testigos de gravedad de entre 60 y 90 cm de longitud en las partes interna (CGPOR-1), media (CGPOR-2) y externa (CGPOR-3) del eje central de la Ría de Pontevedra (Fig. 5.2). Cada testigo se submuestreo a intervalos de 3 cm por medio de cilindros de plástico de aproximadamente 5 cm^3 de volumen. El resto del sedimento se reservó para los análisis texturales y geoquímicos. Otras 18 muestras más representativas de los primeros 15-20 cm del sedimento superficial se obtuvieron por medio de una draga shipek. Una fracción de cada muestra se reservó y se almacenó en cilindros de plástico de 11 cm^3 tras su secado al aire. El resto de la muestra se tamizó en húmedo. La fracción menor de 63 µm se separó para su análisis mediante un procedimiento similar. Las muestras obtenidas con esta draga se extrajeron a lo largo del eje central de la Ría de Pontevedra de modo que se pudiese completar un transecto completo a lo largo de la misma y que se pudiesen complementar estos datos con los obtenidos mediante el análisis de los testigos.

Se llevaron a cabo análisis texturales y geoquímicos sobre estas muestras (obtención de la distribución granulométrica, cuantificación del Carbono orgánico total (TOC) existente en las muestras, determinación del contenido en $CaCO_3$).

Todos estos análisis se llevaron a cabo siguiendo los procedimientos estándar descritos en Guitián y Carballás (1976). El análisis elemental se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X (XRF). La especiación de Mn se realizó siguiendo el método de Ure *et al.*, (1993), empleando ácido acético para la extracción de la fracción cambiable y ligada a carbonatos, cloruro de hidroxilamonio acidulado mediante ácido nítrico para obtener la fracción ligada a los óxidos y oxihidróxidos y peróxido de hidrógeno combinado con acetato de amonio para la fracción ligada a la materia orgánica y a los sulfuros.

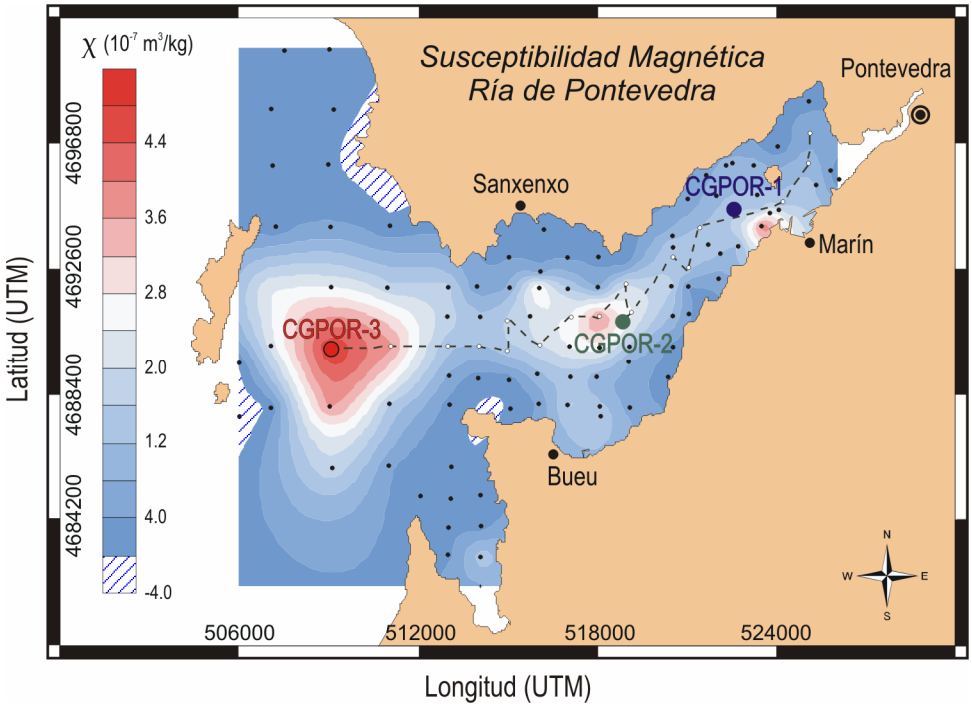


Figura 5.2. Susceptibilidad magnética (χ) de los sedimentos superficiales de la Ría de Pontevedra. Las cruces muestran la localización de las muestras. Las cruces blancas se corresponden con la posición de los testigos. Las líneas discontinuas marcan la traza de la sección estudiada a lo largo del eje central de la ría.

El análisis mineralógico se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD). Adicionalmente, se seleccionaron una serie de muestras para su examen al microscopio electrónico de barrido (SEM). La descripción y discusión detallada de los resultados sedimentológicos y geoquímicos de estos análisis ya ha sido

publicada anteriormente por Rubio *et al.*, (2001), de modo que se ha obviado en el presente trabajo. Estos autores propusieron la existencia de una relación significativa entre la susceptibilidad magnética y ciertos indicadores geoquímicos, lo que llevó a impulsar esta línea de investigación considerando un análisis más exhaustivo de las propiedades magnéticas del sedimento. Los resultados previos de estos autores se emplean en términos de comparación y cuando es necesario se referencian en la discusión de los datos actuales.

Las medidas magnéticas se realizaron sobre submuestras de los testigos, obtenidas con cilindros de plástico, tras su secado al aire. Los resultados se expresan en relación a su peso seco. Para cada muestra se obtuvo del valor de la susceptibilidad magnética inicial (χ), la coercitividad de la remanencia (B_{cr}) y los S-ratio, $S_{-0.1T} = -IRM_{-0.1T} / IRM_{3T}$ and $S_{-0.3T} = -IRM_{-0.3T} / IRM_{3T}$. La medida de la χ se realizó en un medidor de susceptibilidad magnética Kappabridge KLY-2 y sus unidades están expresadas en función de la masa ($m^3\ kg^{-1}$). La dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad (χ_{fd}) se calculó como el porcentaje de la diferencia entre los valores medidos a las frecuencias de 0.47 y 4.7 kHz respecto al valor obtenido a 0.47 kHz. Para ello se empleó el sensor MS2B de Bartington Instruments. La imanación remanente isotérmica (IRM) se impartió de modo escalonado en un imanador de pulsos MMPM9, aplicando campos de hasta 3T. La remanencia magnética se midió en un magnetómetro de revolución AGICO JR-5A. La imanación remanente anhisterética (ARM) se midió en un magnetómetro criogénico 2G Enterprises obteniendo la susceptibilidad anhisterética (χ_{ARM}) y la relación entre los valores de remanencia magnética anhisterética e isotérmica obtenidos en campos de 100 mT (ARM_{100}/ IRM_{100}).

La propagación del oleaje se simuló por ordenador empleando el modelo implementado en el software REFDIF (G.I.O.C., 1995), basado en Kirby y Dalrymple (1983; 1985). Esta herramienta asume un modelo de refracción-difracción, ligeramente no lineal, en el que la ecuación de ondas se resuelve empleando el desarrollo de tercer orden de Stokes. Este modelo tiene en cuenta el asomeramiento del oleaje y los procesos disipativos de la energía como elementos

importantes de la transformación del oleaje en aguas someras. Este tipo de modelo permite estimar la altura y dirección del oleaje en un área de batimetría irregular e incluso con la presencia de obstáculos, en donde la difracción es un fenómeno considerable. La limitación de estos modelos consiste en que no tienen en cuenta los fenómenos de reflexión del oleaje, lo cual no se considera relevante para el presente estudio. Los parámetros iniciales del modelo de propagación se obtuvieron a partir de la base de datos oceanográfica de la Autoridad Portuaria Española (Ministerio de Obras Públicas). Esta base de datos contiene información tanto de las boyas de la Red Española de Medida y Registro de Oleaje (REMRO), como del modelo predictivo de generación de oleaje. En la costa gallega, la dirección de oleaje más frecuente fue NO, con una probabilidad media de recurrencia de 0.46 (168 días al año). Las simulaciones se basaron en un amplio rango de alturas de ola significativas y períodos máximos (Tabla 5.1, Fig. 5.3) procedentes del NO, constituyendo una probabilidad total cercana a 0.4 (146 días al año).

5.4. RESULTADOS

5.4.1. Energía del oleaje

En la figura 5.3 se muestran algunos ejemplos de la propagación del oleaje en la Ría de Pontevedra considerando diferentes alturas de ola y períodos máximos del NO, así como el nivel medio de marea. Las flechas indican la dirección del oleaje (orientación) y su intensidad (longitud). Este tipo de modelo estima la altura de ola a partir de una malla batimétrica predefinida. Los resultados obtenidos a partir del modelo permiten el cálculo del coeficiente de propagación del oleaje (K_P) en el interior de la ría, definido como la relación existente entre la altura de ola significativa en aguas profundas (H_0) y la altura de ola significativa en un punto dado (H). Los casos estudiados se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Fuerzas de cizalla en el fondo ($\tau_0 = \rho f_w v^2 / 2$) calculadas a partir de la propagación numérica proporcionada por el modelo REFDIF (G.I.O.C., 1995).

TESTIGO	τ_t	CASO 1	CASO 2	CASO 3	CASO 4	CASO 5	CASO 6	CASO 7	CASO 8
		$H_o = 2$	$H_o = 2.5$	$H_o = 3$	$H_o = 3.5$	$H_o = 4$	$H_o = 4.5$	$H_o = 5$	$H_o = 6$
		$T_p = 12$	$T_p = 14$	$T_p = 10.5$	$T_p = 11.2$	$T_p = 12$	$T_p = 12.7$	$T_p = 13.5$	$T_p = 18$
CGPOR-1	**0.1698**	1.88	2.937	0.062	0.078	0.1182	0.2312	0.4554	1.93
CGPOR-2	**0.1699**	0.9655	0.773	0.092	0.1055	0.2068	0.1473	0.2776	0.4417
CGPOR-3	**0.1707**	0.0618	1.069	0.1218	0.1745	0.1845	0.2148	0.2552	6.87

τ_t = valor umbral para el inicio del movimiento en los puntos de localización de los testigos estudiados. τ_0 = valores calculados para los casos estudiados de altura de ola significativa (H_0) y periodo máximo (T_P) en aguas profundas. Las celdas sombreadas indican removilización del fondo. ($\tau_0 > \tau_t$). Las áreas sombreadas indican los casos en que se excedieron las condiciones umbral.

Estos resultados muestran que el patrón de distribución del oleaje en la Ría de Pontevedra se ve constreñido por la presencia de las islas de Ons y Onza, las cuales originan la existencia de dos entradas en los extremos norte y sur de la boca de la ría (Fig. 5.1). El patrón general de la acción de oleaje muestra que los valores máximos de energía se concentran en las partes más externas y expuestas de la ría. La entrada sur es más ancha, de modo que el oleaje que la atraviesa consigue alcanzar zonas más internas de la ría que el que se introduce por la boca norte. En términos generales, la energía del oleaje es menor en la región axial debido a su mayor profundidad. En la parte interna de la ría, la energía debida a la acción de oleaje se concentra en un corredor bien definido, cuya posición varía dependiendo de las condiciones del oleaje en aguas profundas (áreas sombreadas en la Fig. 5.3). Estas variaciones están relacionadas con el período máximo (T_P) del oleaje en cada caso, ya que este parámetro determina si las olas se propagan desde aguas profundas a intermedias o someras. Cuanto mayor es el período la transición ocurre a más profundidad. Consecuentemente, la evolución del oleaje a lo largo de la ría está controlada principalmente por la refracción del oleaje y, en definitiva, por cuando y donde las olas tocan el fondo. Este patrón es completamente consistente con la distribución de sedimentos descrita en secciones anteriores: la presencia de sedimentos de tamaño grueso es mayor donde la

profundidad es menor y hacia el mar abierto, mientras que los sedimentos de tamaño de grano más fino se concentran a mayores profundidades y hacia las partes internas de la ría, más resguardadas del oleaje.

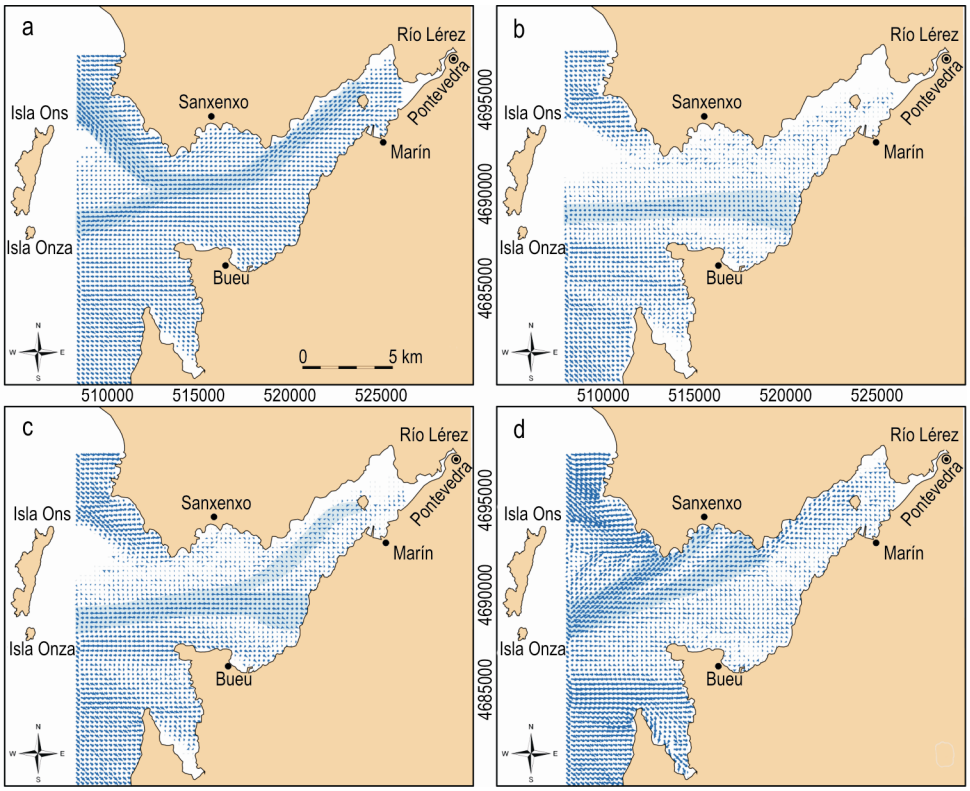


Figura 5.3. Simulación numérica de la propagación del oleaje, mostrando la distribución de energía del oleaje en la Ría de Pontevedra para las condiciones más frecuentes de dirección incidente (NW) y diferentes condiciones de ola en aguas profundas: a) H_0 = 2.5 m, T_p = 14 s; b) H_0 = 3 m, T_p = 10.5 s; c) H_0 = 4 m, T_p = 12 s; d) H_0 = 6 m, Tp = 18 s. H_0 = altura de ola significativa en aguas profundas y T_p = periodo máximo.

Los resultados de altura del oleaje, considerados conjuntamente con la profundidad y el tamaño de grano del sedimento superficial en los tres puntos de muestreo, permiten la estimación de las condiciones de puesta en movimiento del sedimento. La comparación de la fuerza de cizalla umbral (τ_t); determinada a partir del tamaño medio de grano en la capa de sedimento superficial (Shields, 1936) y de la fuerza de cizalla debida ejercida en estas posiciones debido a la acción del oleaje en el fondo (τ_0) (Jonsson, 1966), indica que para la mayoría de los

casos estudiados se produce la removilización del sedimento (Tabla 5.2). Además, los resultados obtenidos resaltan el hecho de que la capacidad de transporte del oleaje es independiente de la altura de ola significante en aguas profundas. Un oleaje de 2.5 m de altura es capaz de movilizar el sedimento en los tres puntos estudiados, mientras que para un oleaje de 3 m no se alcanzan las condiciones umbral de entrada en movimiento en ninguna de estas localizaciones. Esto está condicionado fundamentalmente por la posición de los corredores de energía del oleaje en las zonas internas de la ría.

Tabla 5.2. Condiciones de resuspensión para el caso 2 de los sedimentos superiores de los tres testigos

TESTIGO	D_{50} (mm)	τ_t	dp (m)	H (m)	τ_0
CGPOR-1	0.0172	0.1698	22	1.05	2.937
CGPOR-2	0.01525	0.1699	35	0.66	0.773
CGPOR-3	0.0134	0.1707	47	1.16	1.069

D_{50} = tamaño mediano de grano calculado para los 20 cm superiores de cada testigo. τ_t = fuerza de cizalla límite para iniciar el movimiento del sedimento (Shields, 1936). dp = profundidad de la lámina de agua. H = altura de ola significativa en la localización de cada testigo para el caso 2. τ_0 = fuerza de cizalla alcanzada en las localizaciones de los testigos para el caso 2 (Jonsson, 1966).

5.4.2. Mineralogía magnética determinada a partir de SEM y análisis de XRD

Los análisis de SEM y XRD permitieron identificar varios componentes mineralógicos que podrían contribuir a las propiedades magnéticas del sedimento (Rubio *et al.*, 1999; López-Rodríguez *et al.*, 1999; Rubio *et al.*, 2001). Este trabajo presenta los resultados de los análisis orientados específicamente a la identificación de las fases minerales relevantes desde un punto de vista magnético.

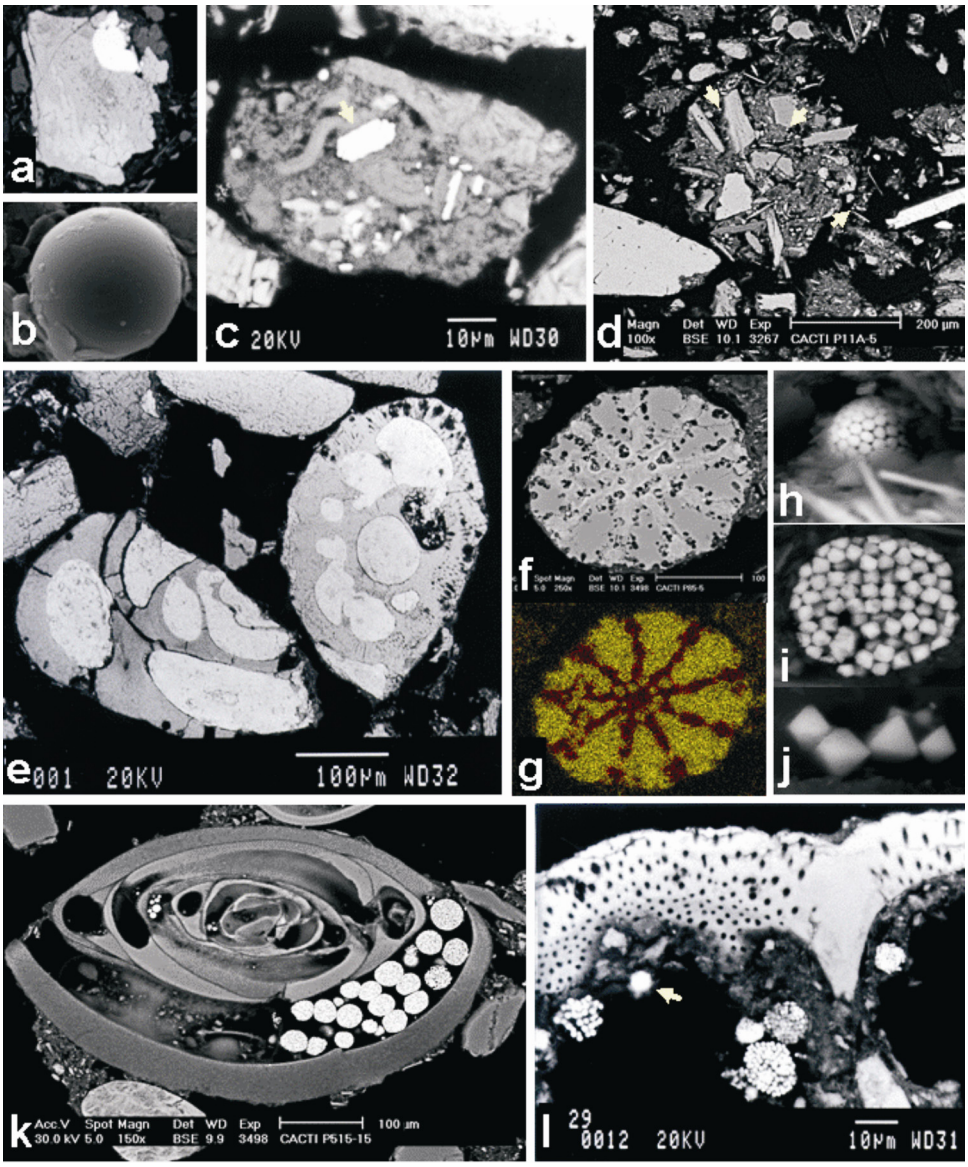


Figura 5.4. Micrografías al SEM de óxidos de Fe de origen detrítico, antropogénico y autigénico obtenidos de diversas zonas de la Ría de Pontevedra. (a) Ilmenohematites detrítica mostrando leves exsoluciones en lamelas. (b) Ceniza volante magnética rica en Fe. (c) Muestra de fango con pequeños granos de ilmenohematites (flechas). (d) Pellet orgánico típico de áreas internas de la ría. Los puntos brillantes se corresponden con un amplio rango de sulfuros de Fe que abarca desde monosulfuros hasta pirita (flechas). (e) Reemplazamientos de goetita (zonas brillantes) en un caparazón de foraminífero, típico de zonas externas de la ría. (f) Reemplazamientos parciales de goetita en un fragmento de concha (zona brillante). (g) Mapa de color de Fe mostrando las zonas ricas en Fe (reemplazamientos de goetita) de la foto (f). (h) Esférula compuesta de pequeños cristales cúbicos de pirita precipitados en los sedimentos arcillosos de la parte interna de la ría. (i) Similar a 4h, aunque procedente de zonas externas de la ría, asociada a microambientes en el interior de conchas. (j) La pirita también aparece formando de cristales octaédricos.

Se identificaron fases tanto detríticas, como autigénicas y antropogénicas. Los 20 – 30 cm superiores de los testigos CGPOR-3 (externo) y CGPOR-2 (medio) están dominados por óxidos y oxihidróxidos de Fe. Los minerales detríticos como la ilmenita y la ilmenohematites aparecen tanto como granos aislados (Fig. 5.4a) como formando parte de "chips" de fango (Fig. 5.4c). Las cenizas volantes (Fig. 5.4b) aparecen mostrando una gran variedad de tamaños y texturas, con una composición variable, aunque la mayoría son ricas en Fe. Se identificó positivamente la existencia de goetita autigénica. Ésta aparece principalmente en forma de reemplazamientos en conchas (Fig. 5.4e) u otros fragmentos de esqueletos carbonatados (Figs. 5.4f y 5.4g). Los sulfuros de Fe autigénicos, que abarcan desde los monosulfuros (Fig. 5.4d y 5.4i) hasta la pirita (Figs. 5.4h a 5.4j), aparecen de forma importante en las partes inferiores de estos testigos y dominan completamente el testigo CGPOR-1 (interno, Fig. 5.4d). Los sulfuros de Fe están presentes también en las muestras de la parte superior de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, aunque su aparición se encuentra restringida a microambientes confinados, como los caparazones de foraminíferos, donde localmente es posible que se puedan desarrollar condiciones reductoras (Fig. 5.4k).

5.4.3. Geoquímica de los testigos: Fe, S y Mn con la profundidad

En la figura 5.5 se muestran los perfiles verticales del contenido total de Fe, S y Mn para los testigos CGPOR-1, CGPOR-2 y CGPOR-3. Se escogieron el Fe y el Mn debido a su sensibilidad frente a los cambios diagenéticos. El S se escogió como un indicador del estatus de la materia orgánica. En el testigo CGPOR-1, los valores casi constantes de Fe y Mn con la profundidad sugieren la existencia de valores del potencial redox negativos y homogéneos. Por tanto, es poco probable que se den condiciones adecuadas para la oxidación y precipitación tanto de

(k) Ejemplo de la existencia abundante de piritas en microambientes como el interior de cámaras de foraminíferos. (l) Detalle de la asociación de varias formas de sulfuros de Fe (puntos brillantes y agregados) en el interior de conchas y en estrecho contacto con materia orgánica. La flecha apunta a un monosulfuro (Fe:S=1), aunque los agregados de morfología framboidal están compuestos por pirita (2Fe:S=1). Imágenes obtenidas en el modo de electrones retrodispersados (excepto 5.4b y 5.4h, en relieve).

óxidos de Fe como de Mn en los sedimentos superficiales con estas características. Como era de esperar, en el punto de muestreo correspondiente al CGPOR-1 no se observó tal enriquecimiento en óxidos de Fe y/o Mn. La zona anóxica/subóxica aparece a partir del cm 1 bajo la superficie del sedimento, lo que conlleva la reducción de los óxidos de Mn, Fe y del SO_4^{2-}. En contraste con el CGPOR-1, los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 muestran una disminución progresiva de Fe y Mn a partir de los 20 cm, aproximadamente, desde la superficie del sedimento. La profundidad del cambio abrupto en las concentraciones de Fe y Mn se puede emplear como un marcador de la posición de la redox-clina. Las mayores concentraciones de Fe en los sedimentos próximos a la superficie de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 se dan a profundidades levemente mayores que para el Mn. Esto se debe a la mayor sensibilidad de este elemento a cambios en las condiciones redox (Cochran *et al.*, 1998). El enriquecimiento de Fe y Mn en sedimentos estuáricos es un fenómeno bien documentado (Valette-Silver, 1993; Zwolsman *et al.*, 1993; Spencer, 2002). La reducción del Fe^{3+} y del Mn^{4+} tiene como resultado la movilización y difusión de estos metales hacia los sedimentos óxicos superficiales donde se produce su reprecipitación en forma de óxidos u ocasionalmente como carbonatos (Farmer y Lovell, 1984). La reprecipitación y reemplazamiento por Fe y Mn es un fenómeno común en los bioclastos carbonáticos de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 (Fig. 5.4e y 5.4f). A medida que el enterramiento progresa, la descomposición microbiana de la materia orgánica, con la consecuente utilización por parte de estos microorganismos del O_2 y otros agentes oxidantes inorgánicos como el NO_3^-, MnO_2, Fe $(OH)_3$ y el SO_4^{2-} (Froelich *et al.*, 1979; Santschi *et al.*, 1990; Buckley *et al.*, 1995). Este fenómeno es consistente con los bajos niveles de S observados en los 15-20 cm superiores de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, y con su incremento gradual con la profundidad (Fig 5.5). Para el testigo CGPOR-1, el alto contenido en materia orgánica originó mayores niveles de anoxia y, consecuentemente, mayores contenidos de S.

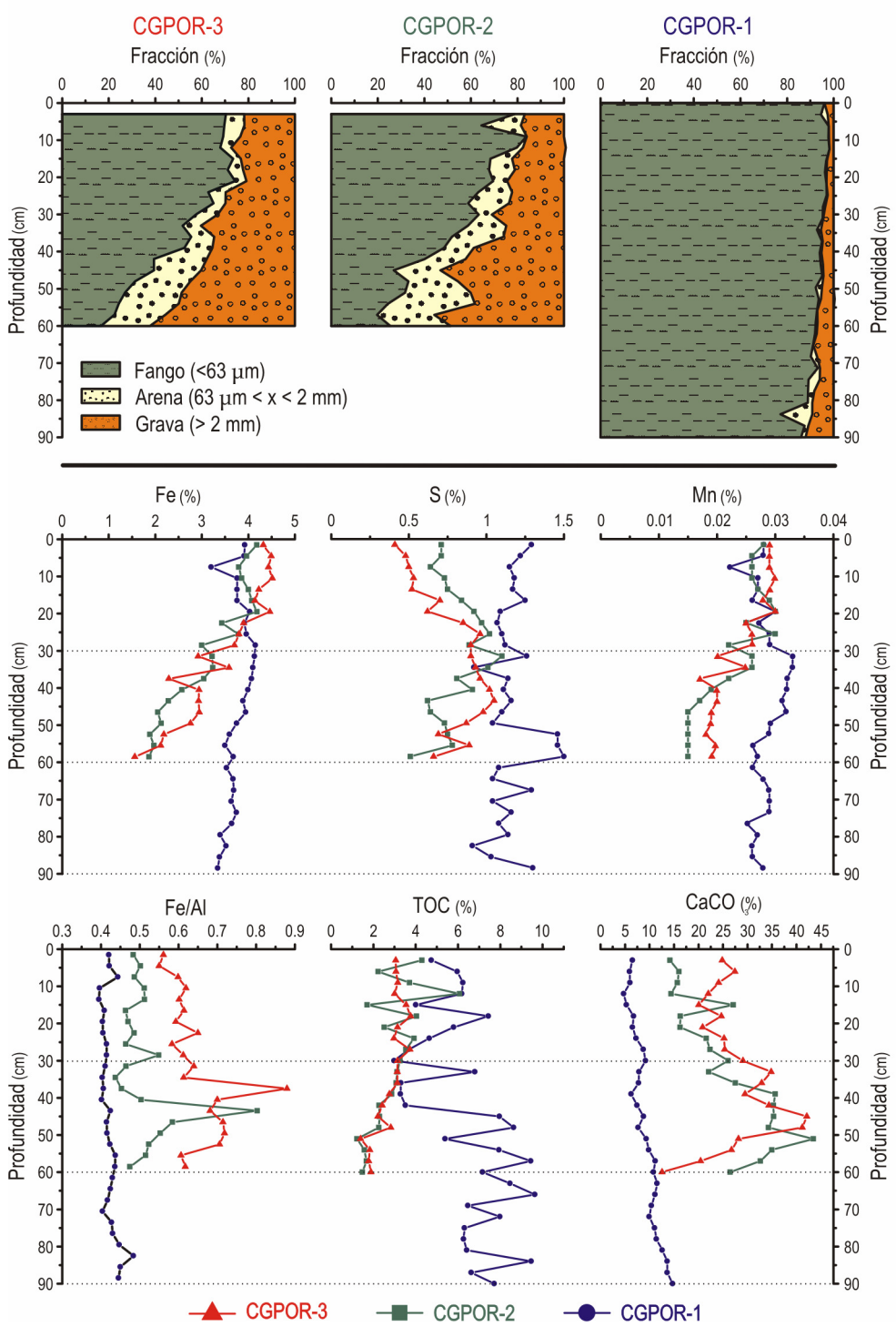


Figura 5.5. Granulometría, distribución vertical de Fe, Fe/Al, S y Mn (Fe y S tomados de Rubio *et al.*, 2001) y los correspondientes contenidos en TOC (%) y $CaCO_3$ de los testigos CGPOR-3, CGPOR-2 y CGPOR-1.

Sin embargo, el incremento diagenético de Fe y Mn puede estar ocasionalmente enmascarado por el tamaño de grano. En este caso, el empleo de relaciones metal/Al como un indicador de tamaño de grano permite resaltar los efectos diagenéticos (como se muestra en la Fig. 5.5 para el Fe). Por esta razón es útil determinar la fracción de los metales ligada al sedimento por medio de una extracción química secuencial (Fig. 5.6).

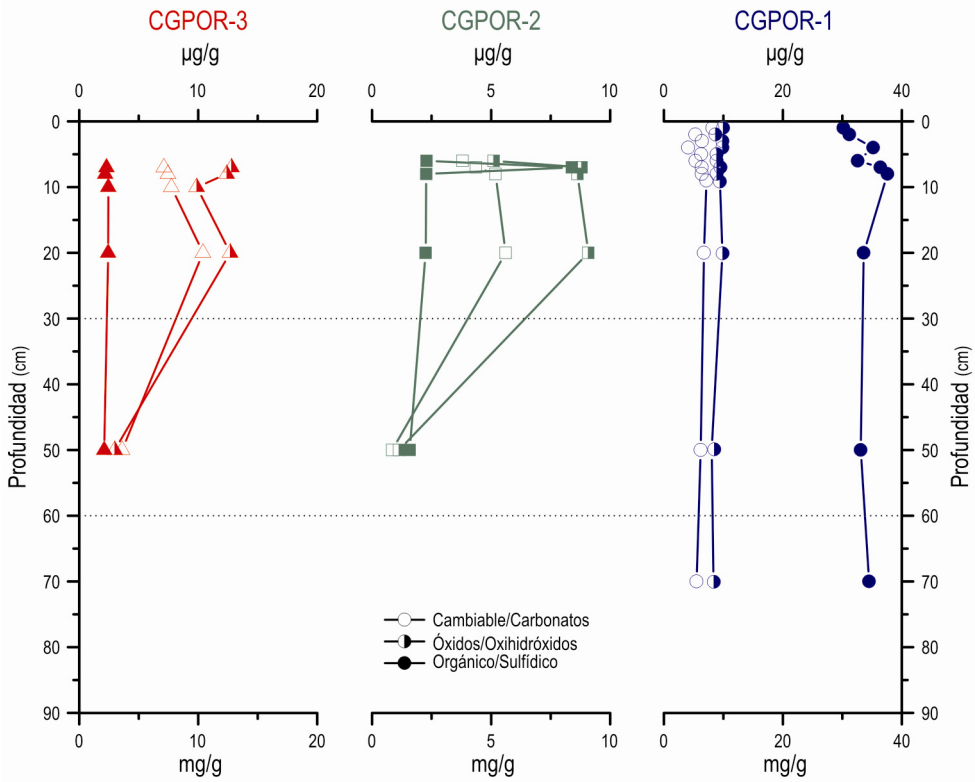


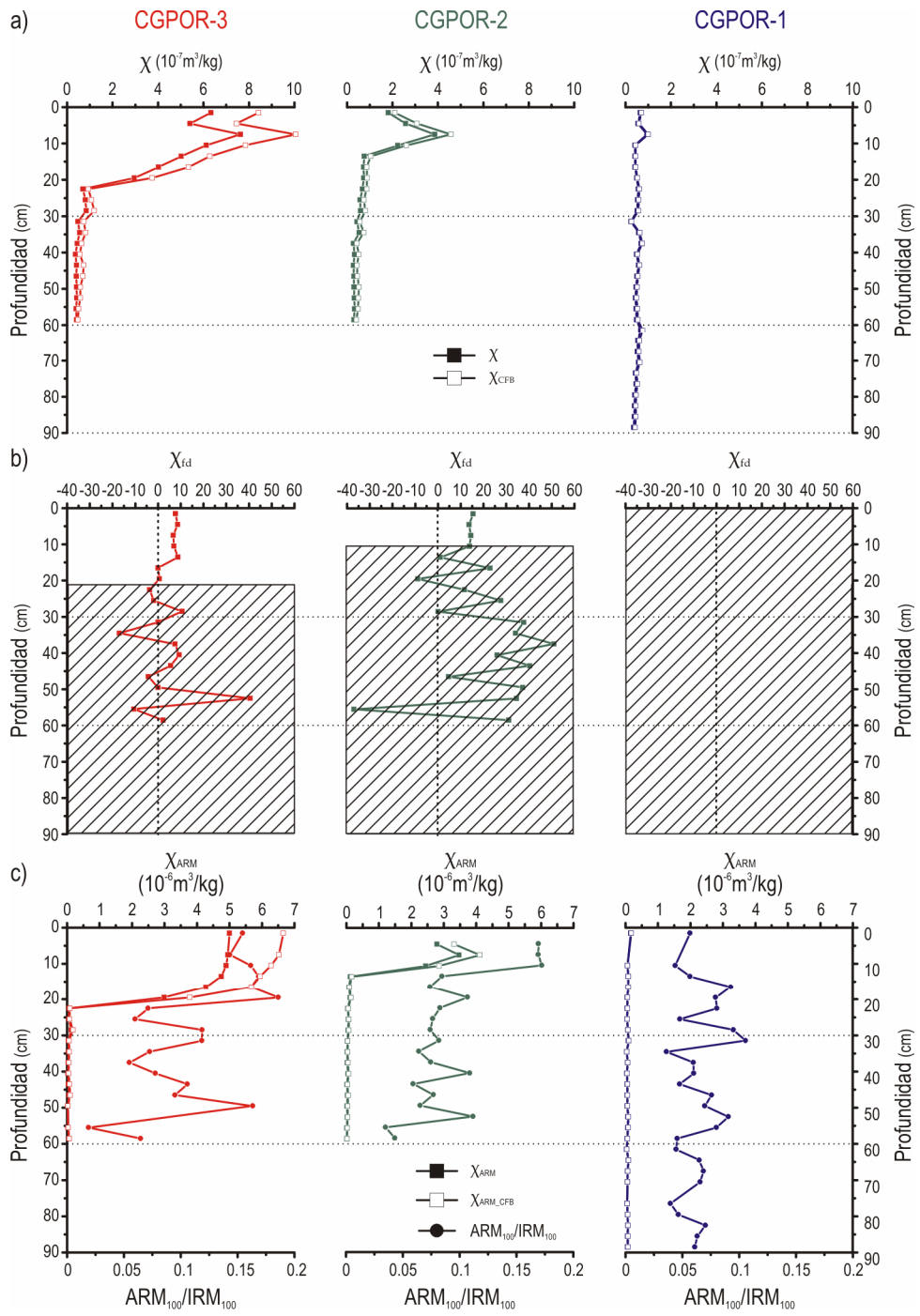
Figura 5.6. Extracción secuencial de Mn: en posiciones cambiables y ligadas a carbonatos, asociado con óxidos e hidróxidos, y vinculado a fases sulfurosas u orgánicas.

En el CGPOR-1, el Mn se encuentra ligado de un modo significativo a la fase orgánica/sulfídica, mientras que en los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 está principalmente asociado a los oxihidróxidos. Esto es consistente con unas mayores condiciones reductoras en el testigo CGPOR-1 que en los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3. Si el Mn está disponible en solución, bajo condiciones de mayor alcalinidad puede reprecipitar con calcita, lo cual puede confirmarse a partir de

los mayores porcentajes de este elemento en la fase cambiable/carbonática de los testigos CGPOR-2 (28.66% ± 6.20%) y CGPOR-3 (37.34% ± 4.21%), en contraste con los obtenidos para el CGPOR-1 (12.44% ± 2.17). A pesar de todo esto, en términos generales, los niveles de Mn son bajos, lo cual sugiere condiciones subóxicas en todos los testigos. Rubio *et al.,* (2001), estudiaron los mismos testigos y extrajeron conclusiones similares para el Fe.

5.4.4. Propiedades magnéticas

La variación en la χ de los tres testigos estudiados muestra un patrón característico controlado por la profundidad de la lámina de agua y por la distancia de los sitios de muestreo al mar abierto (Fig. 5.7a). Los valores máximos de este parámetro se dan en la parte superior de los tres testigos. Los perfiles verticales de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 muestran un acusado descenso de χ con la profundidad hasta alcanzar un valor estable, similar para los tres testigos. Por el contrario, el testigo CGPOR-1 muestra un perfil más plano en contraste con el de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, siendo su variación con la profundidad mucho más leve, mostrando un valor de χ casi constante. La profundidad a la cual la χ es menor depende de la localización del testigo y se incrementa hacia el mar abierto. Del mismo modo, los valores medios de χ de la capa superior del sedimento, de alta susceptibilidad, también se incrementan hacia mar abierto.


a)
CGPOR-3
CGPOR-2
CGPOR-1
χ (10⁻⁷m³/kg)
Profundidad (cm)
χ
χCFB
b)
χfd
c)
χARM (10⁻⁶m³/kg)
χARM
χARM_CFB
ARM100/IRM100

Con un comportamiento similar, la susceptibilidad dependiente de la frecuencia también está condicionada por la profundidad de la capa de agua y por la distancia de los puntos de muestreo al mar abierto (Fig. 5.7b). Los valores de χ_{fd} en los 15 cm superiores del testigo CGPOR-3 (externo) rondan el 7%, lo que sugiere una contribución significativa al valor de χ por parte de los granos viscosos superparamagnéticos (SP). Entre los 15 y los 25 cm no parece existir una contribución por parte de estos granos SP a la χ, con valores de χ_{fd} en torno al 0%. Por debajo de los 25 cm, la señal de χ es tan débil que no es posible determinar con fiabilidad el valor de χ_{fd}, con lo cual no fue posible la interpretación de este parámetro por debajo de este nivel. La variación de χ_{fd} en el CGPOR-2 (medio) refleja el comportamiento observado en el CGPOR-3, aunque en este caso la señal magnética se debilita a una menor profundidad. La susceptibilidad del testigo CGPOR-1 (interno) es de un orden de magnitud similar a la de las partes inferiores de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, de modo que no se pudieron obtener valores de χ_{fd} significativos.

El perfil de χ refleja la concentración de material magnetizable a lo largo del testigo, independientemente, a efectos prácticos, del tamaño de grano de las componentes magnéticas en un amplio rango de tamaños de partícula. La concentración de los minerales magnéticos es mayor hacia el techo de los testigos, particularmente en las zonas externas de la ría. En el valor de χ_{fd} se expresa la concentración de los granos de tamaño SP, con mayores valores en la parte superior de los testigos y en sedimentos de las zonas externas de la ría, con una influencia marina más importante.

La variación de las propiedades magnéticas proporciona una clave para la identificación de los procesos diagenéticos que conllevan la disolución y

Figura 5.7. (a) Variaciones con la profundidad de la susceptibilidad magnética de los testigos CGPOR-1, CGPOR-2 y CGPOR-3. ■ = susceptibilidad total, □ = susceptibilidad independiente del carbonato. (b) susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia y (c) susceptibilidad de la remanencia magnética anhisterética (χ_{ARM}): cuadrados rellenos = χ_{ARM}, cuadrados vacíos = χ_{ARM_CFB}, círculos = ARM_{100}/IRM_{100}.

precipitación de los minerales magnéticos a diferentes profundidades. Este fenómeno está causado principalmente por la remineralización de la materia orgánica y la oxigenación derivada de la acción del oleaje, como sugieren los datos geoquímicos. Sin embargo, para explotar al máximo la capacidad de las propiedades magnéticas para revelar información diagnóstica de cómo estos cambios diagenéticos tienen lugar, es necesario investigar la naturaleza y estado magnético de las fases minerales involucradas. Esta información se puede extraer a partir del estudio de las propiedades magnéticas de remanencia.

Las propiedades magnéticas remanentes determinadas a temperatura ambiente son unas buenas indicadoras de la mineralogía magnética. Su estudio permite una mejor evaluación de su contribución al comportamiento de la susceptibilidad magnética con la profundidad. Las curvas de adquisición de IRM de los tres testigos (Fig. 5.8) proporcionan una información útil relativa a la presencia y distribución de las fases de alta y baja coercitividad de cada testigo. Basándose en la coercitividad de la remanencia se puede identificar la existencia de tres zonas principales en el testigo CGPOR-3. Las muestras de los 20 cm superiores se saturan en campos relativamente bajos (< 200 mT), lo cual indica que la señal observada está controlada principalmente por una fase mineral de baja coercitividad, como la magnetita. Las muestras situadas entre los 20 y los 30 cm no se saturan tras la aplicación de campos tan intensos como 3T. Esto pone de manifiesto que en esta zona la señal está dominada por una fase de muy alta coercitividad, como la goetita. Las muestras más profundas muestran un comportamiento coercitivo intermedio entre estos dos extremos, con valores de B_{cr} entre 100 y 200 mT, lo que sugiere la posibilidad de que los sulfuros de hierro ferrimagnéticos, como la greigita y/o la pirrotina, estén contribuyendo de modo significativo a la señal en estas zonas. Las curvas de adquisición del testigo CGPOR-2 (no representado) se pueden agrupar del mismo modo que el testigo CGPOR-3 en función de su comportamiento coercitivo. El testigo CGPOR-1, sin embargo, no presenta esta zonación tan marcada con la profundidad, mostrando a

lo largo de toda su longitud valores de coercitividad en el rango de los obtenidos en las zonas inferiores del CGPOR-3 (Fig. 5.8).

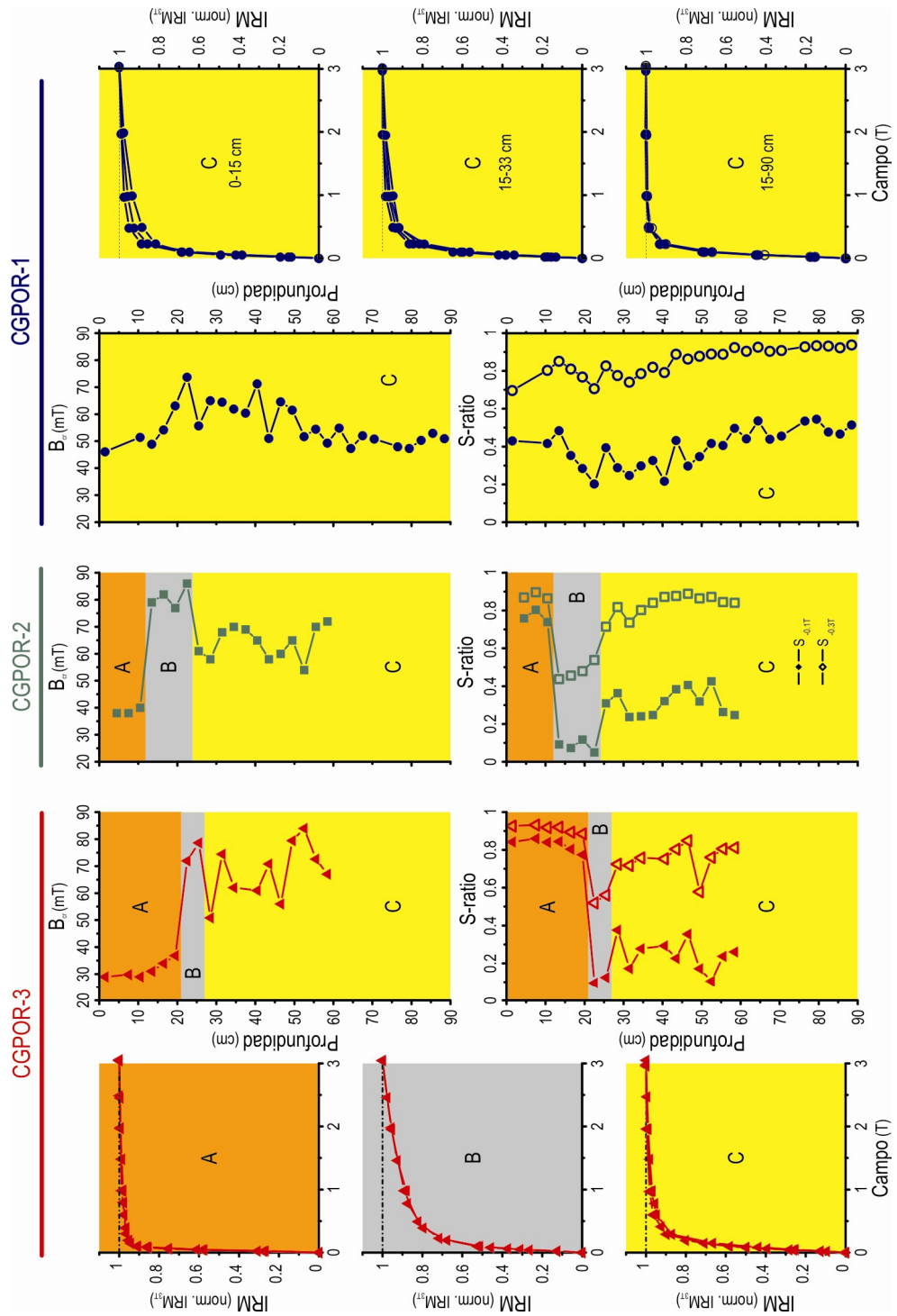
Las variaciones en el patrón de adquisición de IRM permitieron la definición en los tres testigos en la vertical de tres zonas diagenéticas características (A, B y C). En la figura 5.8, cada una de estas zonas se caracteriza en función de parámetros sencillos obtenidos a partir de los datos de IRM, incluyendo la coercitividad de la remanencia (B_{cr}) y los S-ratio. La B_{cr} es una medida de la "dureza" magnética de la muestra (los minerales del tipo de la magnetita de tamaño grueso son más blandos, los de tamaño fino más duros y los del tipo hematites/goetita constituyen los más duros de todos). Los menores valores de B_{cr} son (30-40 mT) se dan en los sedimentos superficiales de las zonas más externas de la ría (CGPOR-3). Estos valores se incrementan de modo gradual hacia la parte interna de la ría (CGPOR-2 y CGPOR-1). En los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 la B_{cr} aumenta ligeramente con la profundidad hasta que a profundidades intermedias (12 cm en el CGPOR-2 y 20 cm en el CGPOR-3) se observa un incremento brusco, alcanzando valores de 80-90 mT. A continuación se observa un decrecimiento, con un patrón más complejo. Contrariamente, la B_{cr} del CGPOR-1 se incrementa gradualmente con la profundidad sin que existan cambios pronunciados, de un modo similar al comportamiento observado en las zonas inferiores de los testigos 3 y 2.

Esta zonación magnética se ve confirmada por los resultados obtenidos en el análisis de los S-ratio, calculados empleando tanto un campo negativo de 100 mT ($S_{-0.1T}$) como uno de 300 mT ($S_{-0.3T}$) (Stober y Thompson, 1979; Thompson y Oldfield, 1986; Bloemendal *et al.*, 1988). Estos parámetros permiten estimar la contribución relativa de las fases magnéticas blandas respecto a las duras.

Los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 (Fig. 5.8) muestran valores iniciales de $S_{-0.1T}$ y $S_{-0.3T}$ entre 0.8 y 0.9. Estos valores se mantienen hasta una profundidad de 20 cm en el testigo CGPOR-3 y solamente 12 cm en el testigo CGPOR-2 (zona A en la Fig. 5.8). Los valores de $S_{-0.1T}$ y $S_{-0.3T}$ a estas profundidades son similares, apoyando la existencia de una fase mineral magnética como la magnetita como principal portador de la remanencia magnética. A mayor profundidad en los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, el $S_{-0.1T}$ y el $S_{-0.3T}$ muestran una disminución muy acusada, alcanzando valores de 0.1 y 0.6, respectivamente. Esta disminución ocurre de modo paralelo al incremento en B_{cr} observado en estos mismos testigos a la misma profundidad. Esta observación sugiere que esta parte del CGPOR-2 y del CGPOR-3 (zona B) está dominada por una fase de alta coercitividad, como la goetita, lo cual se ve apoyado por los datos de XRD. Los S-ratio de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 en la zona C se incrementan (Fig. 5.8), aunque generalmente no llegan a alcanzar valores similares a los observados en la zona A. En el CGPOR-1, los valores obtenidos de los S-ratio son similares a los de la zona C del CGPOR-2 y del CGPOR-3. El patrón de variación de estos parámetros en este testigo es suave, con una tendencia al incremento con la profundidad muy leve. Las diferencias existentes entre los valores de estos parámetros en las muestras superficiales ($S_{-0.1T}$ rondando 0.4 y $S_{-0.3T}$ aproximadamente 0.7) y basales ($S_{-0.1T}$ alrededor de 0.5 y $S_{-0.3T}$ rondando 0.9) son pequeñas aunque significativas.

Los cambios observados con la profundidad en el espectro de coercitividades, estimado a partir de la diferencia entre ambos S-ratios, también permiten la identificación de esta zonación magnética característica. En resumen, el 80% de la remanencia de la zona A (horizonte superior) está dominado por minerales de baja coercitividad, (probablemente magnetita).

Figura 5.8. Propiedades de remanencia de los testigos estudiados mostrando la zonación característica con la profundidad y distancia a mar abierto. Las curvas de adquisición de remanencia magnética (IRM) de los testigos CGPOR-3 y CGPOR-1 están normalizadas respecto a su valor de saturación (M_r/M_{rs}) y se muestran como ejemplos de cada zona. La zona A (naranja) está dominada por magnetita de baja coercitividad. La zona B (gris) está dominada por goetita de alta coercitividad. Los minerales de coercitividad intermedia como la greigita y la pirrotina dominan la zona C (amarillo).


CGPOR-3
CGPOR-2
CGPOR-1
B_c (mT)
S-ratio
Profundidad (cm)
IRM (norm. IRM_{3T})
Campo (T)
A
B
C
0-15 cm
15-33 cm
15-90 cm
$S_{-0.1T}$
$S_{-0.3T}$

A mayores profundidades, la remanencia está condicionada por la existencia de un mineral magnético con un espectro de coercitividades más amplio, o por la existencia de al menos dos poblaciones de minerales con coercitividades distintas. En la zona B, el 10% de la remanencia se debe a minerales con una coercitividad menor que 100 mT (posiblemente magnetita), entre el 40 y el 50 % de la remanencia tiene su origen en la existencia de minerales con coercitividades menores que 300 mT (probablemente greigita). Los minerales con coercitividades mayores que 300 mT (goetita) son responsables del 50-60% restante de la remanencia de los sedimentos de esta zona. En la zona inferior, C, el 60-80 % de la magnetización remanente está originado por minerales con coercitividades entre 100 y 300 mT, lo cual sugiere la existencia de greigita y/o pirrotina. Aunque esta zonación magnética se debe principalmente a variaciones en la composición mineralógica, es posible que dentro de cada zona existan tendencias debidas a variaciones en el tamaño de grano.

Finalmente, se empleó la χ_{ARM} para estimar la contribución de los minerales monodominio (SD, Ø entre 0.03 y 0.5 µm para magnetita) con coercitividades menores que 100 mT (Fig. 5.7c). Los mayores valores de χ_{ARM} se observan en la parte superior de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, con una disminución con la profundidad hasta alcanzar un valor próximo a cero. Esto indica la ausencia prácticamente total de granos SD en las partes inferiores del CGPOR-2 y CGPOR-3. Solamente la muestra más superficial del CGPOR-1 presenta valores de χ_{ARM} por encima del nivel de fondo, aunque incluso este valor es significativamente menor que los obtenidos para la misma profundidad en los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3. Estos patrones y las profundidades límite son similares al comportamiento con la profundidad observado para la χ (Fig. 5.7a). Esto indica que (a) el patrón decreciente con la profundidad mostrado tanto por la χ como por la χ_{ARM} está causado por el mismo proceso, (b) que los minerales SD son los principales responsables de la χ en las partes superiores de los tres testigos y, (c) los minerales paramagnéticos son los causantes de la señal de fondo medida para la χ.

El estudio de los cocientes independientes de la concentración como la relación ARM_{100}/IRM_{100} (Fig. 5.7c) proporciona información sobre la proporción relativa de granos magnéticos SD respecto a granos multidominio (MD, Ø > 100 μm) en el sedimento. Este parámetro sigue el mismo patrón general en todos los testigos, consistente con la disolución progresiva de los granos más pequeños, y el consiguiente incremento en el tamaño de grano relativo. Esta tendencia es comparable a la observada para la χ y la χ_{ARM}, pero proporciona información adicional relativa a las zonas de baja susceptibilidad identificadas anteriormente (Fig. 5.7). En concreto, el testigo CGPOR-1 revela un valor máximo de este parámetro en torno a 20 cm, seguido por una disminución pronunciada. Este comportamiento se repite cuasi-cíclicamente, con picos a aproximadamente 30, 50, 70 y 90 cm. En la parte inferior de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 se puede observar un comportamiento similar. Este comportamiento puede deberse a la variación en el tamaño de grano y/o a la variación en la proporción de minerales de alta coercitividad como la greigita. Roberts (1995) puso de manifiesto que la existencia de greigita en un estado monodominio es típica de ambientes anóxicos; Este hecho se puede proponer como una explicación alternativa para los altos valores de ARM_{100}/IRM_{100} observados en este intervalo. Otras posibles explicaciones a esta variación pueden ser la existencia de zonas donde se produce una disolución más intensa, dando lugar a variaciones en el tamaño de grano relativo, o a la selección composicional durante la sedimentación. También se ha considerado la existencia de bacterias magnetotácticas asociadas a los frentes redox, un fenómeno común en sedimentos marinos (*op. cit.*). Sin embargo, la inspección por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de numerosos extractos magnéticos de estos sedimentos, así como el estudio de Curvas Invertidas de Primer Orden (diagramas FORC, Roberts *et al.,* 2000) y de las relaciones de Wohlfarth obtenidas en sedimentos procedentes de ambientes similares en las rías adyacentes de Vigo (Mohamed *et al.,* 2004) y Arousa (Emiroglu *et al.,* 2004) no aportaron ninguna evidencia positiva de su existencia.

5.5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

El análisis de las propiedades magnéticas permite distinguir tres zonas moduladas diagenéticamente en los testigos estudiados. El 80% de la remanencia de la zona A está dominada por minerales ferromagnéticos, probablemente magnetita. Este porcentaje contrasta con el 10 % de remanencia observado en la zona B, portada posiblemente por magnetita. En esta misma zona entre el 40% y el 50% de la remanencia tiene su origen más probable en la existencia de greigita. El 50-60% de la remanencia restante de esta zona es probablemente portado por goetita. En la zona C, el 60-80% de la remanencia está dominado probablemente por greigita y/o pirrotina. La χ_{fd} and χ_{ARM} indican que esta zonación mineralógica está asimismo acompañada por variaciones en el tamaño de grano magnético, con un incremento general del mismo con la profundidad del testigo. Esta interpretación es consistente con los perfiles de B_{cr} y S-ratio. La proporción de minerales paramagnéticos también se ve incrementada con la profundidad. A partir de los datos geoquímicos y otras evidencias mineralógicas se observa un pequeño desfase entre los enriquecimientos de Mn y Fe en la zona A de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3, una tendencia creciente en la concentración de S con la profundidad en estos mismos testigos, una importante precipitación de pirita en la zona C de todos los testigos, pero especialmente del testigo CGPOR-1. Esta zonación parece reflejar la existencia de cambios composicionales y de tamaño de grano magnético derivados de la modificación diagenética progresiva del conjunto de minerales magnéticos, con variaciones de menor escala probablemente asociadas a heterogeneidades detríticas dentro de las capas. Las condiciones de oleaje local en los tres sitios estudiados tienen como resultado la removilización periódica y la consecuente oxigenación concomitante de las capas superiores del sedimento.

5.5.1. Evidencia de diagénesis

Los análisis geoquímicos nos permitieron investigar con detalle el origen de las variaciones observadas en las señales magnéticas de los testigos. Las

propiedades texturales del sedimento no se correlacionaron significativamente con ninguna de las propiedades magnéticas, de modo que la variabilidad magnética observada no está suficientemente explicada por los cambios en el aporte detrítico.

El contenido en carbono orgánico mostró una correlación positiva con el azufre, como es habitual encontrar en ambientes marinos normales (Berner, 1984). Las relaciones S/C, S/Fe y C/S se emplean generalmente para caracterizar el ambiente deposicional, en particular en lo que se refiere a la presencia de oxígeno o H_2S. Una relación S/C de 0.36 se corresponde con el valor medio global en sedimentos marinos normales (Berner y Raiswell, 1983; Raiswell y Berner, 1986). Las muestras de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 presentan una relación S/C cercana a esta valor, 0.32 ± 0.11 y 0.30 ± 0.13, respectivamente. Con un marcado contraste, las correspondientes al testigo CGPOR-1 presentan valores de esta relación de 0.20 ± 0.07, muy por debajo del valor de referencia. Las muestras procedentes de la parte superior de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 (principalmente de las zonas A y B) presentan las menores concentraciones tanto de S como de C, y se corresponden con los valores publicados por Kao *et al.* (2004) para zonas dominadas por magnetita. Sin embargo, todas las muestras del CGPOR-1, así como la gran parte de las procedentes de la zona C de los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 presentan valores correspondientes a las zonas dominadas por greigita estudiadas por Kao *et al.* (2004).

Además de estas comparativas, dos de estos indicadores de diagénesis se representaron frente a dos propiedades magnéticas (Fig. 5.9). Se calculó una relación entre el azufre y el Fe según la proporción 2Fe/S. Este parámetro se basa en la relación estequiométrica de la pirita, y su valor se aproxima a la unidad a medida que la concentración de pirita aumenta en la muestra. Debido a que la pirita es el producto final de la diagénesis subóxica en el penúltimo estado de la reducción bacteriana del sulfato durante la remineralización de la materia orgánica, su presencia a lo largo de toda la zona C es un claro indicador de la existencia de procesos de diagénesis reductiva.

Los estados avanzados de transformación de la materia orgánica, y por tanto de evolución diagenética, han sido identificados en ocasiones a partir de valores bajos de la relación C/S (Leventhal, 1983; Borrego *et al.*, 1998). El parámetro 2Fe/S se representó frente a la χ (Fig. 5.9a) y la relación C/S frente a la B_{cr} (Fig. 5.9b). Los resultados del análisis de la relación existente entre 2Fe/S y la χ muestran una gran correlación positiva entre ambos parámetros (R=0.9249, Fig. 5.9a), estando los valores altos de la relación 2Fe/S asociados con altos valores de susceptibilidad magnética. Adicionalmente, las muestras superiores del CGPOR-3 presentan los mayores valores de χ, mientras que las de la misma zona del CGPOR-2 muestran valores intermedios. Las muestras de las zonas inferiores de estos testigos y todas las muestras del CGPOR-1 son las que presentan los menores valores de χ. Esto indica que los procesos responsables del decrecimiento en la susceptibilidad están relacionados con los mecanismos que liberan Fe, permitiendo de este modo la nucleación y crecimiento cristalino de pirita, *i.e.* diagénesis.

La relación C/S también se correlaciona de modo significativo con la B_{cr} (R=-0.702, Fig. 5.9b). En este caso, existe una correlación negativa, mostrando las muestras superiores del testigo CGPOR-3 los menores valores de B_{cr} y los mayores valores de la relación C/S. En el testigo CGPOR-2, las muestras superiores presentan valores intermedios de ambos parámetros. Las muestras localizadas a profundidades intermedias de estos dos testigos presentan los mayores valores de B_{cr}, con valores de C/S intermedios. Para las muestras inferiores de estos testigos, y para todas las muestras correspondientes al testigo CGPOR-1, la relación existente entre ambos parámetros se pierde, como se evidencia por el bajo índice de correlación (R=-0.559), obtenido cuando se computan conjuntamente los resultados del CGPOR-1, modificado intensamente a consecuencia de la diagénesis, con los obtenidos para los testigos CGPOR-2 y CGPOR-3 (Fig. 5.9b).

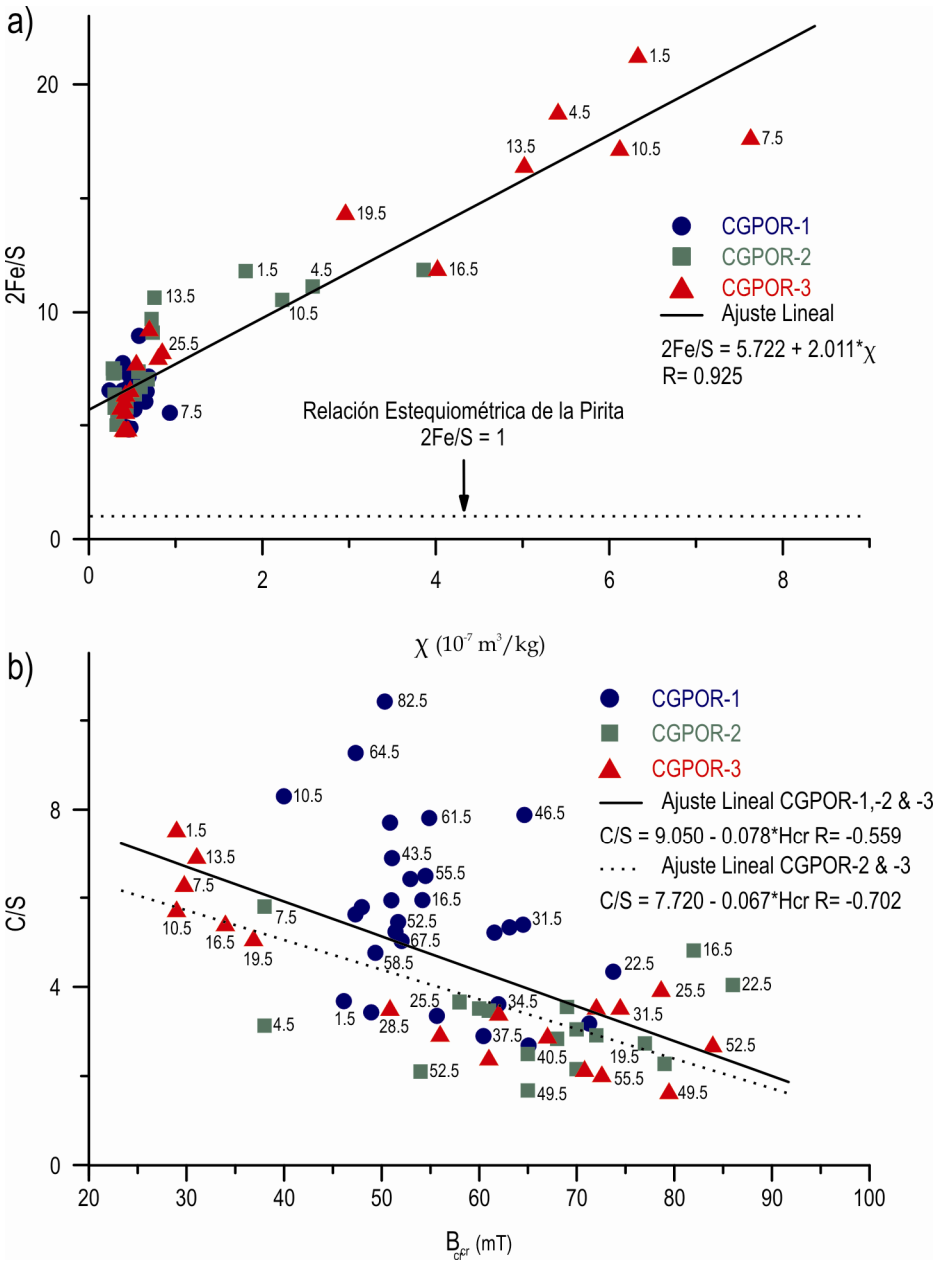


Figura 5.9. Comparación de la evidencia magnética y geoquímica de la diagénesis, (a) 2Fe/S vs. χ y (b) C/S vs. B_{cr}.

Esto indica que la variabilidad de la B_{cr} observada en las zonas superiores (A y B) del CGPOR-2 y CGPOR-3 está relacionada con la diagénesis. A medida que esta progresa, la B_{cr} se incrementa hasta alcanzar un valor máximo. El

incremento de la B_{cr} se explica por el cambio en las contribuciones relativas de al menos dos minerales ferromagnéticos durante la disolución diferencial de los óxidos y oxihidróxidos magnéticos, y por la síntesis de sulfuros de hierro ferrimagnéticos como resultado de la oxidación de la materia orgánica.

Para las muestras situadas a profundidades intermedias, las curvas de adquisición de IRM (Fig. 5.8) indican que el principal portador de la remanencia es un mineral de alta coercitividad, probablemente goetita, lo cual se ve apoyado por la identificación positiva de este mineral en los análisis de XRD. Por debajo de una cierta profundidad, estos óxidos y oxihidróxidos de hierro se disuelven completamente y un nuevo mineral autigénico, como un sulfuro de Fe ferrimagnético, se convierte en el principal portador de la remanencia. La disolución de magnetita durante el enterramiento es un proceso bien conocido en ambientes marinos profundos. Recientemente se han documentado con detalle los cambios en la estabilidad relativa de las diferentes fases magnéticas en ambientes marinos someros de plataforma continental (Yamazaki *et al.*, 2003; Emiroglu *et al.*, 2004). En particular, Liu *et al.* (2004) describen el crecimiento progresivo de greigita con la profundidad tras la disolución progresiva de hematites y magnetita. Los resultados de Liu *et al.* (2004) concuerdan con los presentados en este trabajo.

5.5.2. Evidencia del forzamiento del oleaje sobre la evolución diagenética

La distribución geográfica de los tres testigos estudiados muestra que la tendencia de la susceptibilidad magnética (χ) está controlada por la distancia al mar abierto y por la profundidad de la lámina de agua. Este patrón es identificable en todas las propiedades magnéticas medidas. Estos datos sugieren que existe una relación espacial significativa entre los procesos deposicionales, el tamaño de las partículas sedimentarias y las propiedades magnéticas del sedimento. En los testigos no se observa esta relación textural con la profundidad, lo que pone de manifiesto la gran importancia de las transformaciones mineralógicas post-

deposicionales de estos sedimentos. Como evidencia de este acoplamiento textural de las muestras superficiales en la figura 5.10 se comparan algunos parámetros texturales, geoquímicos y magnéticos a lo largo del eje de la ría. El incremento gradual de la susceptibilidad hacia el oeste, a lo largo del eje de la ría (Fig. 5.10a; Fig. 5.10e), presenta una tendencia que es virtualmente opuesta a la exhibida por la del contenido en arenas (Fig. 5.10b). Este comportamiento se explica por la importante contribución del carbonato biogénico, de naturaleza diamagnética, a la fracción gruesa del sedimento debido a la alta productividad orgánica, *i.e.* moluscos y crustáceos cuya abundancia está fuertemente influenciada por la presencia del afloramiento costero en el área (Vilas *et al.,* 2005). El TOC (Fig. 5.10c) sigue una tendencia similar, explicada principalmente por el control textural del sedimento. De este modo, el sedimento más grueso presenta los valores de TOC más bajos. Igualmente relevante, en cuanto a los cambios relacionados con el tamaño de grano o la composición, es la relación inversa observada entre la χ y el contenido total de Fe (Fig. 5.10d), lo que confirma la importancia de las transformaciones mineralógicas post-deposicionales en los sedimentos.

La susceptibilidad magnética de la fracción fango (< 63 μm) se midió separadamente para minimizar los efectos texturales causados por la contribución del carbonato biogénico y/o de los granos ferromagnéticos (*s. l*), como pueden ser las cenizas volantes antropogénicas o la hematites y magnetita detrítica sobre la fracción gruesa (Fig. 5.10e). La comparación entre los valores de la susceptibilidad magnética de la fracción fango (χ_{fango} Fig. 5.10e) y la energía del oleaje (expresada como el coeficiente de propagación del oleaje, K_P), indica que ambas se correlacionan positivamente e incrementan su valor hacia mar abierto (oeste) (Fig. 5.10f; Fig. 5.11). Estos dos parámetros (K_p and χ_{fango}) muestran en general una relación inversa a la del contenido en TOC del sedimento y con la profundidad de la lámina de agua (Fig. 5.10g). Se pone así de manifiesto la existencia de una asociación entre los valores elevados de susceptibilidad, energía del oleaje, profundidad de la lámina de agua y los bajos contenidos de TOC.

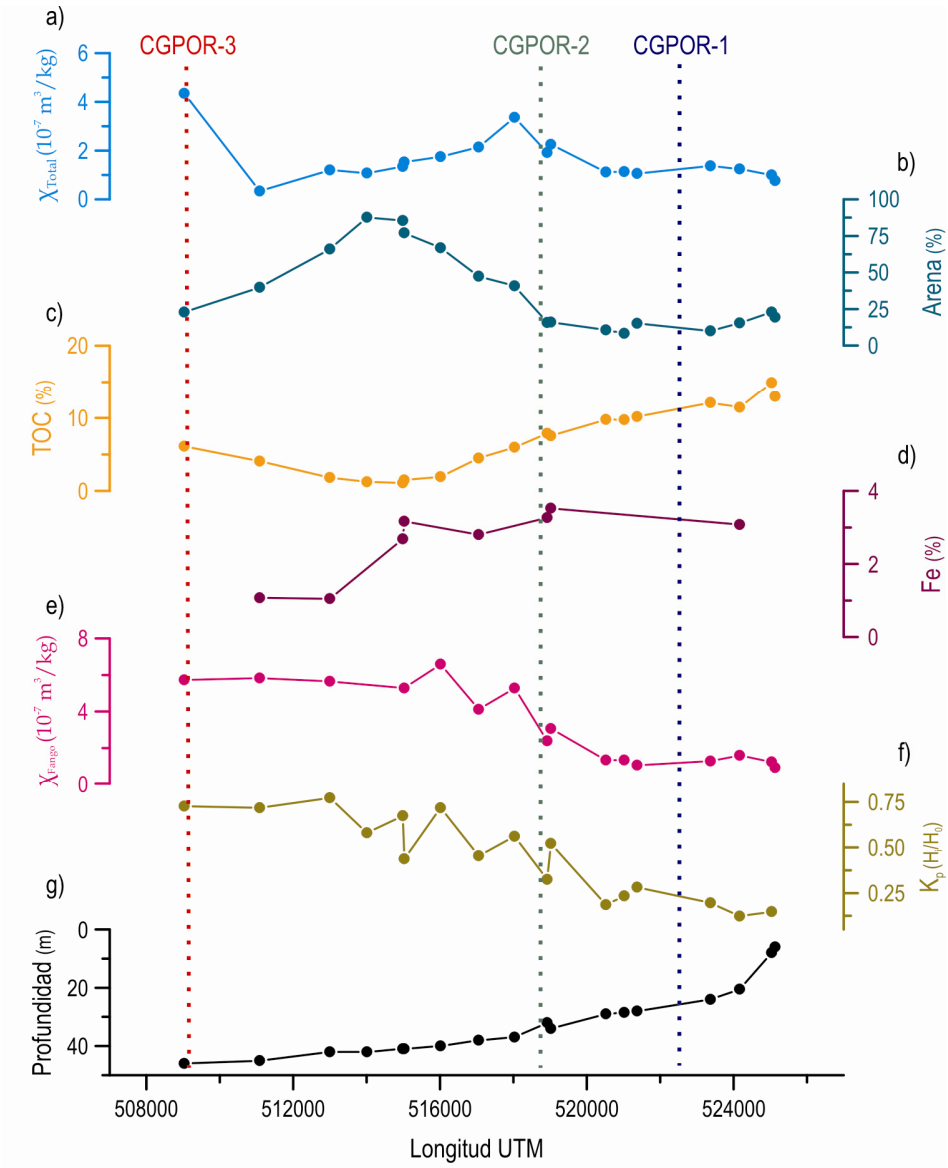


Figura 5.10. Transecto longitudinal E-W de: (a) susceptibilidad magnética de la muestra total, χ_{total}; (b) porcentaje de arena; (c) porcentaje de TOC; (d) porcentaje de Fe; (e) susceptibilidad magnética de la fracción fango (< 63 µm), χ_{fango}; (f) coeficiente de propagación del oleaje K_p, el cual es un indicador de la energía del oleaje y (g) profundidad. Estos perfiles están basados en 18 muestras distribuidas a lo largo del eje central de la Ría de Pontevedra cuya localización se muestra en la Fig. 5.2 (cruces unidas por la línea discontinua).

En un sentido más amplio, estas relaciones evidencian un patrón general de forzamiento del oleaje sobre la distribución de los materiales gruesos ricos en

carbonatos de las aguas poco profundas. Esta abundancia de carbonatos provoca la disminución de la susceptibilidad del sedimento debido a la dilución diamagnética que estos ejercen. Además, el oleaje también controla la susceptibilidad de la fracción fango, de un modo independiente del contenido en Fe, de tal modo que la firma mineralógica del sedimento cambia gradualmente hacia el oeste.

La evolución diagenética temprana de los sedimentos de la Ría de Pontevedra depende del aporte de materia orgánica, fuertemente condicionado por los procesos de afloramiento, y de la resuspensión y oxigenación del sedimento provocada por el oleaje. Como se demostró anteriormente, el grado de piritización y transformación del C orgánico en la ría es mayor en las áreas internas que en las externas (León *et al.,* 2004), caracterizadas por una mayor energía del oleaje. Teniendo esto en cuenta, así como la disminución de la influencia del afloramiento costero hacia las zonas internas de la ría (Prego *et al.*, 2001), se puede considerar que la oxigenación del fondo sedimentario, causada por la removilización debida al oleaje, es el principal factor de control de los procesos diagenéticos redoxomórficos en la zona.

5.5.3. Comprobación de la hipótesis: la susceptibilidad magnética como un indicador del transporte sedimentario y de los procesos diagenéticos posteriores en la Ría de Pontevedra

Esta hipótesis ha sido comprobada con más rigurosidad por medio del modelo de propagación del oleaje presentado anteriormente. Desde el interior hacia las zonas externas de la ría, el diagrama de Shields (1936) predice umbrales mayores de la fuerza de cizalla en la interfase agua/sedimento, a medida que decrece la mediana del tamaño de grano de la fracción limo. Hay que tener en cuenta que, dado el amplio rango de valores de H_0 y T_P que se alcanzan en la ría (Tabla 5.2), se exceden las condiciones requeridas para resuspender el sedimento durante al menos medio año. Esta removilización mantendría la capa superior del sedimento bien oxigenada. Por otro lado, estos cálculos muestran que la altura de

ola no provoca una removilización gradual hacia el este de los sedimentos del fondo. Superando un determinado umbral de altura, la removilización del fondo tiene lugar de forma casi simultánea en toda la zona.

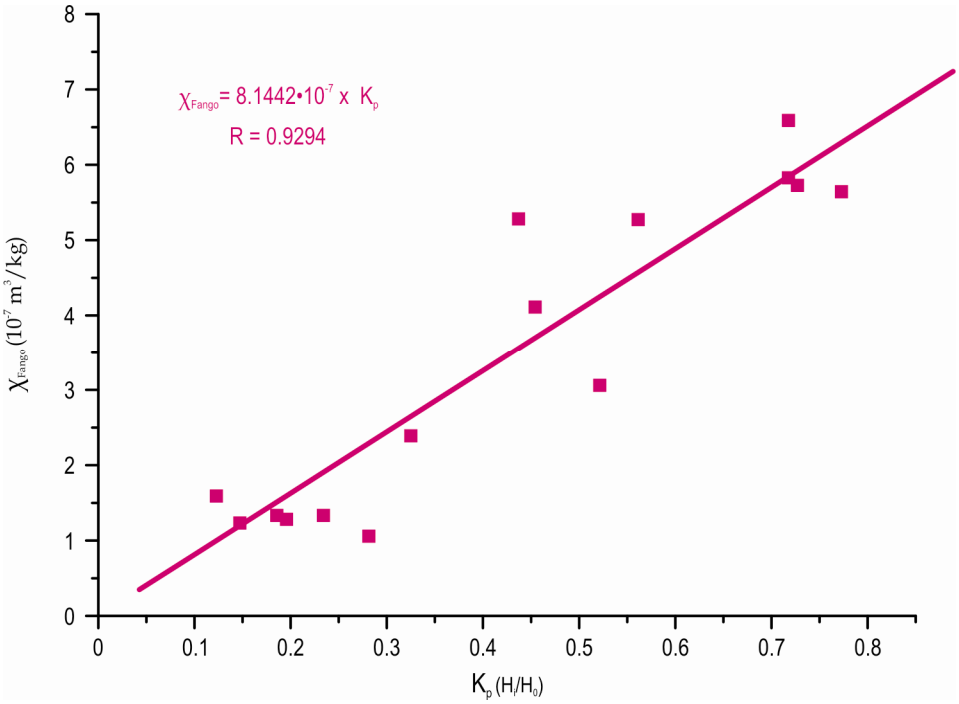


Figura 5.11. Correlación entre χ_{fango} y el coeficiente de propagación del oleaje, K_p.

Una vez que comienza la movilización de los sedimentos fangosos en los tres sitios estudiados, las tasas de sedimentación locales, dependientes principalmente del tamaño de grano, se pueden estimar a partir de las velocidades de decantación (w) derivadas de la Ley de Stokes. Según la tendencia granulométrica de los sedimentos superficiales de la ría, esta velocidad decrece gradualmente desde las zonas internas de la ría hacia las externas (Tabla 5.3). No obstante, para que la acción del oleaje pueda provocar la resuspensión efectiva de los sedimentos no consolidados del fondo, y para que se cumplan los cálculos anteriores, la velocidad de decantación no debería exceder del valor de la velocidad de cizalla (u*), de acuerdo con el criterio de suspensión $w < 1.25^* u^*$ (Bagnold, 1956). Esta condición se satisface para los tres testigos (Tabla 5.3), lo que

indica que para las condiciones de oleaje estimadas, la resuspensión de los sedimentos se produce durante la mayor parte del año.

Tabla 5.3. Transporte en suspensión y condiciones de sedimentación para el caso 2.

TESTIGO	D_{50} (mm)	dp (m)	W (m/s) (Ley de Stokes)	u_*	S_t
CGPOR-1	0.0172	22	0.0002617	0.0028653	23.4 horas (1 día)
CGPOR-2	0.01525	35	0.0002057	0.0007541	47.3 horas (2 días)
CGPOR-3	0.0134	47	0.0001589	0.0010429	82.2 horas (3.4 días)

D_{50} = tamaño de grano mediano calculado para los 20 cm superiores de cada testigo. dp = profundidad de la lamina de agua. W (m/s) = velocidad de decantación calculada a partir de la Ley de Stokes como una función del correspondiente D_{50} en este sitio. u_* = velocidad de cizalla calculada para el caso 2. St = tiempo necesario para que las partículas alcancen el fondo y, por tanto, tiempo disponible para la oxidación de la materia orgánica en la columna de agua.

El modelo predice que, bajo las condiciones más frecuentes (46%), se produce la removilización periódica de los sedimentos del fondo en los tres sitios estudiados. Sin embargo, este patrón de removilización no explica el mayor grado de oxigenación esperado en las zonas con una mayor influencia marina, tal como sugiere el perfil vertical de las propiedades magnéticas de los testigos. Por el contrario, al calcular el tiempo necesario para la sedimentación de una partícula desde la superficie libre, a partir de la velocidad de decantación y la profundidad de la lámina de agua para cada testigo (Tabla 5.3), se observa un patrón más claro. Los sedimentos localizados en el sector interno de la ría, con una columna de agua más somera y donde se dan mayores velocidades de decantación, necesitan menos tiempo para alcanzar el fondo que los situados en la boca de la ría. Consecuentemente, bajo condiciones de oleaje normales, se excede el umbral de fuerza de cizalla para los sedimentos situados en la zona media de la ría, produciéndose su removilización simultánea. Bajo condiciones meteorológicas más suaves, las tasas de sedimentación son mayores en las zonas internas de la ría que en las más externas y profundas (Tabla 5.3). De este modo, el tiempo de residencia del sedimento en la columna de agua es más de tres veces mayor en las

zonas externas (3.4 días) que en las internas (1 día). Esto proporciona un escenario coherente con los mayores grados de oxigenación de la materia orgánica en la columna de agua en las zonas externas. Es necesario tener en cuenta que estos cálculos proporcionan una infraestimación de los valores de tiempo de residencia reales, ya que las diferencias entre el testigo CGPOR-1 y el CGPOR-3 alcanzan con facilidad un orden de magnitud si se consideran en conjunto la marea y la probabilidad de que se produzcan períodos de mal tiempo sucesivos. Este modelo se ve apoyado, además, por la correlación significativa observada entre la altura de ola y la susceptibilidad magnética de la fracción arcilla (Fig. 5.11), donde las bajas susceptibilidades y los indicadores de condiciones diagenéticas más evolucionadas (Fig. 5.9) se corresponden con menores alturas de ola y viceversa.

Lo anteriormente expuesto permite concluir que los mecanismos diagenéticos de los medios sedimentarios de transición dependen en gran medida de la distribución local de la energía del oleaje y de la profundidad de la lámina de agua, más que de diferencias en la removilización del sedimento superficial. Si se consideran tasas medias similares (anuales a decadales) de sedimentación y de aporte de materia orgánica, la evolución geoquímica de los sistemas de ría va a estar controlada principalmente por el clima marítimo, la morfología de la costa y la profundidad de la lámina de agua.

Finalmente, estos resultados muestran una disociación importante entre la distribución espacial del sedimento y la evolución diagenética que generalmente proponen los modelos de circulación típicos de estuarios para las rías gallegas (Torres López *et al.,* 2001; Souto *et al.,* 2001; Prego *et al.,* 2001; Pardo *et al.,* 2001; Gómez-Gesteira *et al.,* 2001; Ruiz-Villarreal *et al.,* 2002). Estos modelos explican la dinámica de la ría como una desviación respecto del modelo clásico de Dalrymple *et al.,* (1992), basada principalmente en un intercambio más abierto entre las rías y la plataforma continental, el afloramiento costero estacional asociado, y su circulación estuárica, factores modulados por los vientos locales. No obstante, estos modelos no consiguen explicar la distribución superficial de sedimentos y materia orgánica observada, tal como proponen Vilas *et al.,* (1996) y

Vilas *et al.*, (2005), así como la evolución diagenética posterior. Los registros sedimentarios estudiados están claramente controlados por la textura y la hidrodinámica, forzadas por el clima marítimo, lo que en último término determina las condiciones adecuadas para la preservación de estos registros (i.e. formación de estratos). Estas características distintivas no son propias de ambientes estuáricos, y constituyen la base para la discutida categorización de las rías como un ambiente sedimentario propio (Perillo, 1995; Vilas, 2000; Vilas, 2002), y podría contribuir a su identificación potencial en el registro geológico.

5.6. CONCLUSIONES

La firma magnética de los sedimentos submareales investigados en este trabajo está relacionada con su evolución diagenética temprana. Sobre esta se superpone la interrelación compleja entre el forzamiento provocado por el clima marítimo, la profundidad de la lámina de agua y las fuentes de material magnético detríticas, biogénicas y antropogénicas. Las variaciones con la profundidad de las propiedades magnéticas están controladas por la tasa de oxidación de la materia orgánica y la modulación producida por las pequeñas diferencias texturales de los sedimentos. Entre testigos, las variaciones observadas en las propiedades magnéticas están determinadas por la dependencia de la profundidad que presenta el tiempo de residencia en la columna de agua del C orgánico. Esto es así debido a que la removilización y gradación del sedimento ocurre de forma casi continua a causa de las frecuentes condiciones de oleaje favorecedoras de estos procesos.

En este tipo de ambientes de transición, los parámetros controlados geográficamente, como la profundidad de la columna de agua y la energía del oleaje, ejercen un control mayor sobre las propiedades magnéticas de los sedimentos. Esto impide el empleo de estas propiedades como herramienta de correlación de corta escala, aunque si permiten una caracterización geoquímica rápida y detallada, como pusieron de manifiesto Verosub y Roberts (1995), Dekkers (1997) y Larrasoaña *et al.*, (2003), entre otros. Una vez establecida la

relación entre la evolución geoquímica del sedimento y las propiedades magnéticas, estas técnicas permitirían una adquisición rápida y económica de datos en este tipo de ambientes. Esto es relevante para el control y detección de procesos de mineralización/movilización asociados con la contaminación, especialmente extendidos en estos ecosistemas costeros altamente productivos y de gran importancia económica para las rías gallegas del NW de España.

La notable disociación entre la distribución espacial de sedimentos y la evolución diagenética de los sedimentos, respecto de los modelos estuáricos generalmente aplicados a las rías de Galicia, apoya la categorización de los sistemas tipo ría como ambientes sedimentarios propiamente dichos. Es necesaria la realización de más estudios para llevar a cabo la determinación de las características básicas que permitan el reconocimiento de las asociaciones de facies de ría en el registro geológico.

Finalmente, las propiedades magnéticas han puesto de manifiesto la existencia de forzamientos derivados del oleaje que controlan la evolución diagenética temprana en este tipo de ambientes. El estudio de una sección sedimentaria mayor permitiría estimar la prevalencia y escala temporal de este tipo de mecanismos, y su posible relación con cambios climáticos de escala milenaria en el área.

Zonación Diagenética de los Sedimentos de la Ría de Vigo (NO Península Ibérica) Identificada mediante Técnicas Magnéticas y Geoquímicas.

Condiciones Naturales y Efectos Antropogénicos

Capítulo 6

RESUMEN

La Ría de Vigo (NO de la Península Ibérica), caracterizada por un elevado aporte de materia orgánica, altas tasas de sedimentación y una importante presión antrópica representa el laboratorio natural ideal para el estudio detallado de los procesos diagenéticos naturales y de la influencia antropogénica en este tipo de medios sedimentarios de transición. El análisis de alta resolución (3 cm) mediante técnicas sedimentológicas, magnéticas, geoquímicas y microscópicas de tres testigos de gravedad representativos de ambientes de ría externa (CGPL-00-6), media (CGVIR-36) y media-interna con alta influencia antropogénica (CGVIR-13) ha revelado la existencia de una zonación diagenética vertical (zonas A, B y C) muy significativa y con características comunes en los dos testigos más externos. Esta zonación no se observa en el testigo más interno, cuyas características se ven significativamente alteradas por la proximidad a una zona de alta influencia humana.

La zona A, más somera, presenta condiciones reductoras moderadas. Este ambiente geoquímico tiene como resultado una leve disminución de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración de (oxihidr)óxidos magnéticos y el desarrollo con carácter local, en el interior de microambientes ricos en C orgánico, de procesos de sulfato-reducción y precipitación de sulfuros de Fe. Además, se ha demostrado por primera vez la existencia de bacterias magnetotácticas. Sin embargo, el leve grado de interacción magnética de estos sedimentos sugiere que la contribución de magnetita biogénica a estas propiedades magnéticas es moderada. La zona B, en posición intermedia, está definida por una disminución muy marcada de la concentración de (oxihidr)óxidos magnéticos, un aumento del S en fase sólida y la precipitación ubicua de sulfuros de Fe. La autigénesis de greigita SD, identificada al SEM, da lugar a la disminución del tamaño de grano magnético característica del inicio de esta zona, en contra de lo esperado en este tipo de ambientes reductores, donde lo habitual es un incremento como resultado de la disolución preferente de los (oxihidr)óxidos de Fe de menor tamaño. Este aumento se observa hacia la base de esta zona, y se interpreta como la transformación final de la greigita metaestable a pirita. En la zona C, la más profunda, se produce una estabilización de las propiedades magnéticas, como resultado de la disolución prácticamente completa de los (oxihidr)óxidos de Fe. Ocasionalmente se produce un ligero aumento de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración en las proximidades de zonas de acumulación de CH_4. Este fenómeno se interpreta como la neoformación de greigita a partir de siderita durante la oxidación anaerobia del CH_4 en presencia de SO_4^{2-}.

Los tiempos de vida media estimados a partir de la disminución de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración y de las tasas de sedimentación del sector externo (1-0.5 m/ka) y central (0.7-3.7, (Diz *et al.,* 2002) de la Ría de Vigo, varían entre 860-924 y 17-39 años , respectivamente. Estas estimaciones son coherentes con los obtenidos por Canfield y Berner (1987) para magnetita en ambientes sedimentarios de características similares.

La existencia de una zonación similar en otras rías próximas indica que este patrón es una característica general de este tipo de ambientes. Los procesos derivados de las actividades humanas pueden ejercer un efecto significativo sobre esta tendencia natural. El análisis del testigo CGVIR-13, localizado en las proximidades de un área portuaria con intensa actividad industrial, ha permitido detectar esta influencia como una ruptura del patrón general observado en otras zonas más alejadas de la influencia humana. Esto pone de relieve la sensibilidad y utilidad de las técnicas de magnetismo ambiental en la detección y monitorización del impacto antropogénico sobre las condiciones ambientales naturales.

ABSTRACT

The Ría de Vigo (NW Iberian Peninsula) is characterized by a high input of organic matter, high sedimentation rates as well as a high anthropic pressure. Therefore, this ría represents an ideal natural laboratory for the detailed study of natural diagenetic processes and to assess the anthropogenic influence in this kind of transitional sedimentary environments. High resolution (3 cm) sedimentological, magnetic, geochemical and microscopic analyses of three gravity cores, representative of outer ría (CGPL-00-6), middle ría (CGVIR-36) and middle-internal ría under a high anthropogenic pressure (CGVIR-13) environments has revealed the presence of a significant vertical diagenetic zonation (zones A, B and C). This vertical pattern is similar in the two outermost cores. The innermost cores does not show this behaviour with depth. Its characteristics are significantly altered by its proximity to a zone under a high human influence.

Zone A is the shallowest. Reductive conditions are moderate. This geochemical environment results in a slight decrease of the magnetic properties of dependent on the concentration on magnetic (oxyhydr)oxides. These sediments also show local sulphate-reduction processes and iron sulfides production within organic carbon rich microenvironments. Magnetotactic bacteria have also been observed for the first time in this sector of the Iberian Peninsula. Low levels of magnetic interaction within these sediments suggest, however, that the contribution of biogenic magnetite to the magnetic properties of these sediments is low. Zone B, at intermediate position, shows a very sharp decrease of the concentration of magnetic (oxyhydr)oxides, an increase of solid-phase sulphur. Iron sulphide precipitation occurs ubiquitously within these sediments. AD greigite authigenesis, identified under the SEM, is responsible of the grain size decrease observed at the beginning of this zone, contrary to what is expected in this kind of reductive environments, where a relative coarsening is usually observed as a result of the preferential dissolution of small iron (oxyhydr)oxides. This behaviour is observed towards the base of this zone, and is interpreted as the final transformation of metastable greigite to pyrite. The deepest observed zone, C, is characterized by the constant value of the magnetic properties as a result of the almost complete dissolution of the magnetic iron (oxyhydr)oxides. Occasionally, an increase of the concentration-dependent magnetic properties is observed close to zones of accumulation of CH_4. This phenomenon is interpreted as the neoformation of greigite from siderite during anaerobic methane oxidation by SO_4^{2-}.

Half-life periods for magnetite estimated from the decrease of the concentration –dependent magnetic properties and sedimentation rates in the outer (1-0.5 m/ka) and central sectors (0.7-3.7, (Diz *et al.,* 2002) of the Ría de Vigo, range between 860-924 and 17-39 years, respectively. These values are in agreement with those obtained by Canfield y Berner (1987) for magnetite in sedimentary environments of similar characteristics.

Similar observed zonation in other nearby rías shows that this behaviour is a common characteristic to this kind of depositional environments. Processes derived form human activities can significantly alter this natural pattern. The analysis of core CGVIR-13, located close a harbour area with an intense industrial activity, has allowed the detection of this anthropogenic influence as a breaking of the natural vertical evolution observed in other areas, located under a lower level of human influence. This highlights the sensitivity and suitability of environmental magnetic techniques to detect and monitor anthropogenic impacts over the natural environmental conditions.

Capítulo 6

Zonación diagenética de los sedimentos de la Ría de Vigo (NO Península Ibérica) identificada mediante técnicas magnéticas y geoquímicas.

Condiciones naturales y efectos antropogénicos

6.1. INTRODUCCIÓN

La degradación post-deposicional de la materia orgánica en los sedimentos, en particular en los marinos, produce la alteración de las condiciones biogeoquímicas del mismo. Estos procesos involucran la transformación y neoformación de minerales de hierro magnéticos, lo que permite su estudio a través de técnicas magnetoambientales.

Estos procesos dan lugar al desarrollo de una serie de horizontes diagenéticos cuya localización, extensión y duración es función del aporte de materia orgánica y de la tasa de sedimentación, así como del grado de oxigenación y mezcla del sedimento. Esta zonación diagenética está determinada por el tipo de

oxidante principal en cada zona, cuya secuencia establecieron Froelich *et al.,* (1979) en función de su ventaja termodinámica durante la mineralización microbiana de la materia orgánica. Así, atendiendo a la clasificación de Berner (1980; 1981) de ambientes diagenéticos en medios marinos el límite entre la zona post-óxica no sulfídica y la zona sulfídica está controlado por el cese de la reducción disimilatoria de los oxihidr(óxidos) de Fe y el predominio de los procesos de sulfato-reducción. Además, la generación de H_2S como resultado de esta oxidación anaerobia ejerce una influencia muy significativa sobre la contribución de los minerales de Fe a la composición mineralógica del sedimento (Karlin *et al.,* 1987; Canfield, 1989; Wang y Morse, 1996; Morse y Wang, 1997). Este efecto es doble: por una parte, los (oxihidr)óxidos de Fe todavía existentes en este nivel se disuelven en presencia de iones HS^-, según un mecanismo de complejación superficial y transferencia electrónica (dos Santos y Stumm, 1992); por otra parte, el Fe^{2+} resultante de este proceso, así como el difundido desde la zona subóxica, reacciona con el HS^- dando lugar a la neoformación de sulfuros de Fe, principalmente pirita (FeS_2) (Berner, 1970; Berner, 1984; López-Rodríguez *et al.,* 1999). Este mineral es el compuesto de Fe estable bajo estas condiciones anóxicas, aunque es frecuente que previamente precipiten fases metaestables, como la greigita (Fe_3S_4) y la pirrotina (Fe_7S_8; Fe_9S_{10}; $Fe_{11}S_{12}$), las cuales actúan generalmente como precursoras de la formación de pirita (Berner, 1984; Schoonen y Barnes, 1991; Roberts y Turner, 1993; Wang y Morse, 1996).

En este sentido, las técnicas de magnetismo ambiental constituyen una herramienta adecuada para el estudio de estos procesos (Verosub y Roberts, 1995; Dekkers, 1997). Esto se debe fundamentalmente a la gran sensibilidad que presentan los minerales de Fe, muchos de los cuales exhiben un comportamiento ferrimagnético s.l., a estos cambios diagenéticos. De este modo, la disolución reductiva de los (oxihidr)óxidos de Fe durante la diagénesis temprana provoca importantes cambios en las propiedades magnéticas del sedimento (Karlin y Levi, 1983; Karlin y Levi, 1985; Leslie *et al.,* 1990a; Leslie *et al.,* 1990b; Wilson y Roberts, 1999; Vigliotti *et al.,* 1999; Robinson *et al.,* 2000; Robinson y Sahota, 2000; Liu *et al.,*

2004). Asociado a esta disolución se produce generalmente una disminución de la concentración de minerales magnéticos, así como un aumento relativo del tamaño medio de las partículas del conjunto magnetomineralógico. Por otra parte, en el caso de sedimentos compuestos por fases de alta y baja coercitividad (*e.g.* hematites y magnetita, respectivamente), es posible observar un aumento de la misma de manera simultánea a esta disolución. Algunos autores atribuyen este fenómeno a una mayor resistencia de la hematites a la disolución (Snowball, 1993). Otros trabajos, sin embargo, consideran que se trata del resultado de la mayor tasa de disolución de los minerales de menor tamaño, generalmente magnetita biogénica (Smirnov y Tarduno, 2000), o que se trata de un efecto debido a los diferentes rangos de tamaño característicos de los estados de dominio de minerales con coercitividades muy contrastadas (*e.g.* la hematites es SD a mayores tamaños que la magnetita y por tanto está menos afectada por los procesos de disolución reductiva. (Funk *et al.,* 2004). Finalmente, la presencia en estos ambientes de minerales magnéticos de origen bacteriano (Kirschvink y Chang, 1984; Stolz *et al.,* 1986; Karlin *et al.,* 1987; Karlin *et al.,* 1987; Stolz *et al.,* 1990; Stolz *et al.,* 1990; López-Rodríguez *et al.,* 1999) así como la neoformación de sulfuros de Fe ferrimagnéticos (Roberts y Turner, 1993; Roberts y Weaver, 2005) contribuyen a la alteración de la señal magnética detrítica. Por tanto, la interpretación adecuada del registro magnético de los sedimentos en términos paleomagnéticos o paleoambientales, requiere un conocimiento detallado del efecto que la diagénesis temprana ejerce sobre el conjunto magnetomineralógico.

Por otra parte, estas técnicas también han demostrado su utilidad en los estudios relacionados con la contaminación ambiental (Scoullos y Oldfield, 1985; Ariztegui y Dobson, 1996; Petrovský y Ellwood, 1999), tanto atmosférica (Hunt *et al.,* 1984; Hanesch *et al.,* 2003), como en suelos (Heller *et al.,* 1998; Hanesch y Scholger, 2002) y sedimentos (Chan *et al.,* 2001). En general estos trabajos se centran en la detección de las fuentes de polución, así como en la monitorización y cuantificación de sus efectos (Dekkers, 1997). Su aplicación se fundamenta en el importante incremento de la señal magnética de la zona de estudio respecto a la

contribución natural. Este aumento se interpreta como el resultado de la acumulación de partículas magnéticas de origen antropogénico, derivadas principalmente de la quema de combustibles fósiles (Flanders, 1994). Además, la demostración de un enriquecimiento en metales pesados en estas partículas (Hullett *et al.,* 1980) ha permitido el empleo de las propiedades magnéticas como indicadores en el estudio de la contaminación por este tipo de agentes.

Considerando lo anteriormente expuesto, los materiales sedimentarios Holocenos de las Rías Baixas de Galicia (NW Península Ibérica) constituyen un medio idóneo para el estudio detallado de los procesos diagenéticos tempranos, así como de los efectos derivados de la presión antrópica en un ambiente marino somero.

Esto queda justificado teniendo en cuenta la elevada producción orgánica que caracteriza a estos ambientes (Prego, 1993), fuertemente influenciada por la presencia estacional del afloramiento costero (Wooster *et al.,* 1976). Además, su carácter de transición entre un medio continental y marino, intensamente influenciado por la actividad humana, permite el estudio de la interrelación entre estos procesos diagenéticos, las variaciones ambientales de origen natural y los impactos antropogénicos. Por último, su tendencia natural a actuar como trampas de sedimentos (Jouanneau *et al.,* 2002; Vilas *et al.,* 2005) les confiere unas elevadas tasas de sedimentación, lo que favorece el registro de las variaciones de alta frecuencia en las condiciones biogeoquímicas del sedimento.

Sin embargo, los márgenes ibéricos presentan un claro déficit de estudios relativos al efecto de la diagénesis temprana sobre las propiedades magnéticas del sedimento, así como sobre su relación con los factores ambientales y humanos. Los escasos trabajos realizados hasta la fecha se concentran en las Rías Baixas de Galicia. En particular, López-Rodríguez *et al.,* (2000), revelaron la existencia de una relación inversa significativa entre la distribución de susceptibilidad y las de algunos contaminantes como el Pb en los sedimentos superficiales de las rías de Vigo y Pontevedra. Emiroglu *et al.*, (2004) pusieron de manifiesto que la magnetita, hematites y goetita son los principales minerales

magnéticos involucrados en los procesos de disolución diagenética de los sedimentos de la Ría de Arousa. Por otro lado, los trabajos realizados en la Ría de Pontevedra (Capítulo 5) permitieron identificar la influencia de los forzamientos hidrodinámicos, así como de las características fisiográficas, sobre el establecimiento y extensión de los procesos diagenéticos tempranos en este tipo de ambientes.

El objetivo principal de este trabajo consiste en la caracterización detallada de la influencia de los procesos de diagénesis temprana sobre los minerales magnéticos de los sedimentos de la Ría de Vigo. Para ello, se ha realizado un estudio multidisciplinar, empleando técnicas sedimentológicas, geoquímicas, microscópicas y magnéticas, de tres testigos de gravedad situados en tres sectores de la Ría de Vigo con una importante influencia oceánica (CGPL-00-6), continental moderada (CGVIR-36) así como sometidos a la influencia de las actividades humanas (CGVIR-13).

Los resultados aquí presentados han permitido identificar de forma clara la existencia de una zonación diagenética vertical en los sedimentos. Su localización espacial y extensión vertical muestra un claro control geográfico, modulado principalmente por el grado de influencia oceánica o continental sobre el sedimento. La existencia de un patrón común en la adyacente Ría de Pontevedra sugiere que esta evolución geoquímica vertical es una característica común a los sedimentos de las Rías Baixas de Galicia. La ruptura de esta tendencia natural en zonas de elevada presión antrópica pone de manifiesto el potencial de las técnicas magnéticas como herramientas de detección y monitorización de la alteración antropogénica de los medios naturales, no necesariamente fundamentada en la introducción de partículas contaminantes en el medio.

Por último, la caracterización detallada de las características magnéticas del sedimento, así como de la evolución mineralógica y granulométrica del conjunto de los minerales magnéticos sedimentarios supone un aporte significativo a la consideración de los sistemas de rías como medios sedimentarios

con entidad propia, en contraposición a los estuarios, medios a los que se han asociado este tipo de medios sedimentarios hasta ahora.

6.2. ÁREA DE ESTUDIO

La Ría de Vigo (Fig. 6.1) es la más meridional de las Rías Baixas de Galicia. Está situada en el margen continental pasivo del NW de la Península Ibérica. Se trata de un valle fluvial inundado durante la transgresión Flandriense (*ca.* 18.000-6.000 BP) cuyos rasgos geomorfológicos están determinados principalmente por la configuración tectónica regional. Presenta forma de embudo en planta, con su eje principal de 33 km de longitud orientado en dirección NE-SO. La profundidad se incrementa a lo largo de este eje desde 7 m en su zona interna hasta 53 m en la zona externa. Este extremo occidental está definido por la existencia de un elevamiento estructural que da origen al archipiélago de las Islas Cíes. Estas islas actúan como apantallamiento frente a los temporales atlánticos, condicionando de este modo la distribución de energía en el interior de la ría y, por tanto, la distribución de sedimentos superficiales (Vilas *et al.*, 1995). En líneas generales, los sedimentos más gruesos, de alto contenido en gravas bioclásticas carbonatadas, se concentran hacia los márgenes de la ría y su zona externa. Los sedimentos más finos se depositan preferentemente en el eje central, más profundo, y hacia las zonas internas (Vilas *et al.*, 1995).

Los dos tipos de litologías principales de la cuenca de drenaje asociada a la Ría de Vigo están compuestas principalmente por rocas ígneas básicas de las series alcalina y calcoalcalina y por metasedimentos (IGME, 1981; Vilas *et al.*, 1995). Estas rocas se caracterizan por presentar constituyentes minerales secundarios ferrimagnéticos, tales como magnetitas, ilmenohematitas y cromitas (Cuesta y Gallastegui, 2004), cuyo aporte a los sedimentos debe considerarse una fuente potencial en la interpretación de sus propiedades magnéticas. Sin embargo, la escasa importancia de la red fluvial y el carácter relativamente reducido de la cuenca de drenaje (709 km2) hacen necesario considerar otras fuentes potenciales de minerales magnéticos a los sedimentos de la Ría de Vigo, tales como

sedimentos heredados de la plataforma continental, minerales neoformados o de origen biogénico.

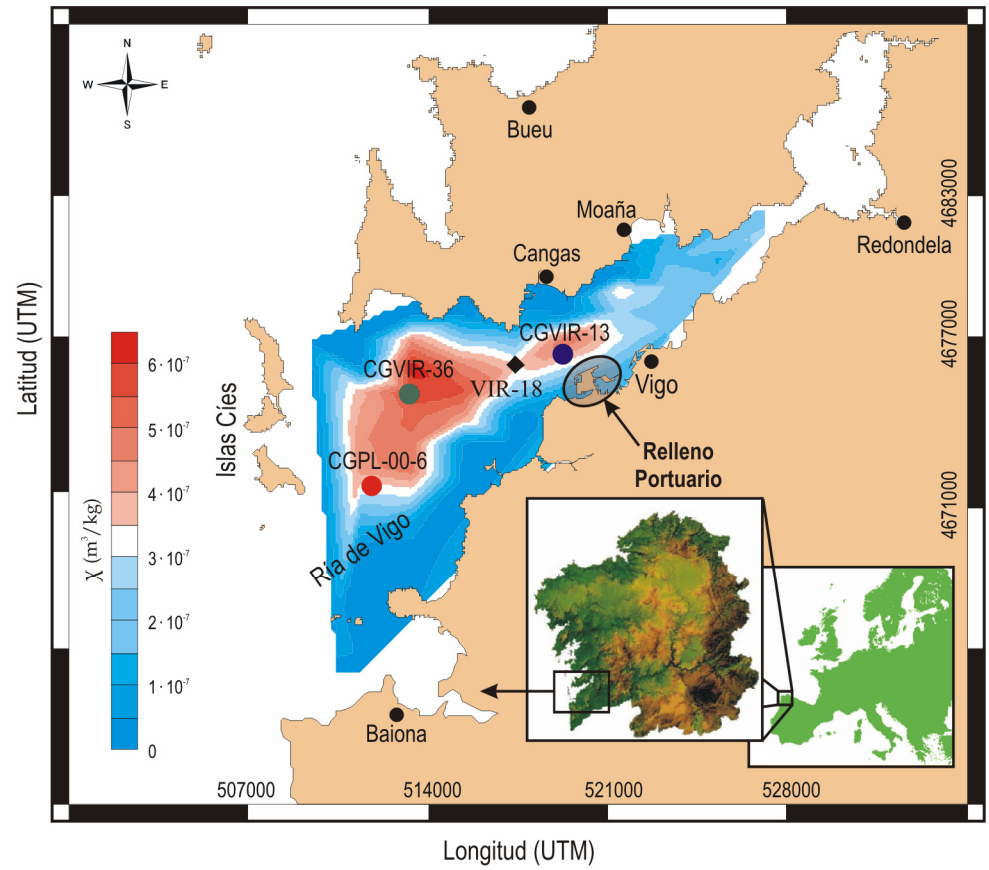


Figura 6.1. Mapa de localización de la Ría de Vigo con la distribución de susceptibilidad de los sedimentos superficiales. Se muestra la situación de los testigos estudiados (círculos) y del testigo datado (rombo) por Diz *et al.* (2002) y Desprat *et al.*, (2003).

La ría se encuentra dentro del área de influencia del afloramiento de Iberia-NW África, cuya presencia, de marcado carácter estacional, se produce principalmente en épocas estivales. Como consecuencia de este proceso se produce anualmente una cantidad neta media de 292 gC m^{-2} (Prego, 1993). Este valor es superior a los valores encontrados en otros sistemas de tipo estuarino (Boynton *et al.*, 1982). Wollast (1998) estimó que en los márgenes costeros el 30% de esta producción alcanza el sedimento, remineralizándose en su superficie el

90%. Por tanto, la Ría de Vigo incorpora anualmente al sedimento unos 9 gC m^{-2}, lo que va a condicionar su evolución geoquímica postdeposicional.

Los trabajos previos en el área (López-Rodríguez *et al.*, 2000; Rey *et al.*, 2000) sugirieron que la distribución de la susceptibilidad magnética del sedimento superficial (Fig. 6.1) estaba determinada en gran medida por la interrelación entre las características hidrodinámicas y texturales de la ría. De este modo, los márgenes de la ría, más ricos en sedimentos gruesos carbonatados, presentan los valores más bajos de este parámetro. Por el contrario, los niveles más altos se concentran en el eje fangoso central, donde los carbonatos biogénicos están menos representados, y hacia las partes externas, más oxidantes. A lo largo de este eje, los valores disminuyen hacia las zonas internas. La disolución de los minerales magnéticos debido a las condiciones más reductoras provocadas por el incremento en C orgánico hacia estas zonas es la causa principal de esta disminución.

6.3. METODOLOGÍA

Los tres testigos analizados se obtuvieron en tres puntos localizados a lo largo del eje principal de la Ría de Vigo. Los testigos CGVIR-36 (81 cm de longitud, 39 m de lámina de agua) y CGVIR-13 (78 cm de longitud, 42 m de lámina de agua) se extrajeron en el verano de 1999 en la zona media-externa y media-interna, respectivamente. Este último testigo se localiza muy próximo a un relleno portuario. El testigo CGPL-00-6 (397 cm de longitud, 35 m de lámina de agua) se recogió en el verano de 2000 y se localiza en la parte externa de la ría, próximo a la boca sur.

Los testigos se almacenaron durante menos de un mes a ~4ºC hasta su apertura en el laboratorio. Tras ésta se llevó a cabo una descripción de visu de las características del sedimento, tomando como referencia para la caracterización del color la Tabla de Colores de Munsell (1994).

La mitad de trabajo de cada testigo se muestreo a intervalos de 3 cm. Las muestras destinadas a los análisis magnéticos se obtuvieron en cilindros de

policarbonato de 25 mm de diámetro y 22 mm de alto. El resto del sedimento se reservó para los análisis granulométricos, composicionales y geoquímicos, aunque sólo se analizaron las muestras seleccionadas a partir de los resultados magnéticos preliminares.

La mitad de archivo se conservó a 4ºC. La correspondiente al CGPL-00-6 se empleó previamente para la obtención de láminas de ~1 cm de espesor que posteriormente se radiografiaron en un Faxitrón Hewlett-Packard 43805N.

La determinación de la distribución granulométrica se llevó a cabo en el Laboratorio de Estratigrafía del Dpto. de Xeociencias Mariñas y O. T. de la Universidad de Vigo. La correspondiente a la fracción mayor de 250 µm (63 µm en el CGPL-00-6) se obtuvo mediante tamizaje en seco. La fracción restante se analizó en un nefelómetro de rayos X SEDIGRAPH 5100. El análisis y la obtención de los distintos parámetros descriptores de la distribución granulométrica se realizó empleando la aplicación *GRADISTAT v. 2.0* (Blott y Pye, 2001).

En el Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación (C.A.C.T.I.) de la Universidad de Vigo se determinó la composición porcentual en peso de 23 elementos mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un Espectrómetro SIEMENS SRS 3000. De éstos, se seleccionaron el Al, Ti, Fe, Mn y Ba para un análisis más detallado. Al objeto de acentuar la influencia diagenética sobre el contenido en Ba (Ba_d) frente a la procedencia detrítica o la ligada a la productividad, se ha considerado oportuno realizar una normalización simultánea al contenido en Al y C orgánico, respectivamente (Ec. 6.1).

$$Ba_d = \frac{Ba}{Al \times TOC} \qquad \text{(ec. 6.1)}$$

La determinación del contenido en C total (C_T) y C inorgánico (C_{in}) se realizó en un analizador LECO CN-2000 y CC-100, respectivamente. El porcentaje en $CaCO_3$ se calculó multiplicando por 8.33 el porcentaje en peso de C_{in}. El C orgánico (TOC) se obtuvo como la diferencia entre C_T y C_{in}. Por último, la

concentración de S total (TS) se midió en un analizador elemental Carlo-Erba CHNS-O EA 1108 .

El análisis detallado de los componentes mineralógicos potencialmente magnéticos se efectuó en los microscopios electrónicos de barrido (SEM) Philips XL 30 y JEOL JSM-6700f, operando en el modo de electrones retrodispersados (BS). Este modo de operación es especialmente útil en la identificación de estos minerales (Rubio *et al.,* 1999) a partir de su mayor brillo relativo como consecuencia de su composición elemental rica en Fe. La sonda EDX acoplada a este instrumento permitió obtener la composición elemental semicuantitativo de estos minerales. La posible existencia de bacterias magnetotácticas vivas se investigó mediante el "Bacteriódromo" de la Universidad Técnica de Munich. Este instrumento consiste en un microscopio óptico con dos bobinas acopladas capaces de generar un campo magnético controlado. Este campo permite controlar la trayectoria de las magnetobacterias y por tanto determinar su posible existencia. Además, se llevaron a cabo observaciones de extractos magnéticos de sedimento superficial en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM100CX TEM con el fin de investigar la existencia de magnetosomas en el sedimento.

El análisis de las propiedades magnéticas se realizó en los laboratorios de Paleomagnetismo, Magnetismo de Rocas y Magnetismo Ambiental de la Universidad de Vigo, el ETH de Zürich, la Universidad de Southampton-SOC y la Universidad de Utrecht. Se midió la Remanencia Magnética Natural (NRM) y se desimanó por campos alternos decrecientes (AF). Posteriormente se determinó la susceptibilidad magnética inicial (χ) y su dependencia de la frecuencia (χ_{fd}). La Remanencia Magnética Anhisterética (ARM) se generó en un campo AF de 100 mT y DC de 0.05 mT. Por último, la adquisición de Remanencia Magnética Isotérmica (IRM) se efectuó escalonadamente hasta 900 mT, el campo máximo generado por el imanador utilizado. Esta IRM se ha considerado a efectos prácticos como la IRM de saturación (SIRM). Es necesario tener presente que el principal mineral representado por este parámetro es la hematites, dada su menor SIRM en comparación con la goetita, de coercitividad mucho mayor que este mineral. Tras

la saturación se llevó a cabo la imanación escalonada en sentido opuesto (BF) hasta un campo mínimo de -0.3 T. Estos resultados permiten calcular el campo coercitivo de remanencia (B_{cr}), los S-ratio a -0.1T ($S_{-0.1T}$) y -0.3T ($S_{-0.3T}$) y la imanación isotérmica remanente dura (HIRM; >0.3T), media (MIRM; 0.1-0.3T) y blanda (LIRM;<0.1T). Estos parámetros se calcularon a partir de las expresiones siguientes (Stober y Thompson, 1979; Bloemendal *et al.*, 1992; Yamazaki *et al.*, 2003):

$$S_{-0.1T} = \frac{1 - \frac{IRM_{-0.1T}}{SIRM}}{2} \qquad \text{(ec. 6.2)}$$

$$S_{-0.3T} = \frac{1 - \frac{IRM_{-0.3T}}{SIRM}}{2} \qquad \text{(ec. 6.3)}$$

$$HIRM = \frac{SIRM + IRM_{-0.3T}}{2} \qquad \text{(ec. 6.4)}$$

$$MIRM = \frac{SIRM + IRM_{-0.1T}}{2} - HIRM \qquad \text{(ec. 6.5)}$$

$$LIRM = SIRM - MIRM - HIRM \qquad \text{(ec. 6.6)}$$

La variabilidad de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración asociada al contenido en $CaCO_3$ diamagnético de los sedimentos se ha eliminado según la expresión:

$$(\chi, \mathrm{ARM}, \mathrm{SIRM})_{\mathrm{CFB}} = \frac{100 \times (\chi, \mathrm{ARM}, \mathrm{SIRM})}{(100 - \%\mathrm{CaCO_3})} \qquad \text{(ec. 6.7)}$$

El cálculo de la relación de Wolfarth (R) se realizó a partir de los datos de adquisición de IRM y desimanación AF de la misma como el valor de remanencia normalizada en el punto de intersección de ambas curvas (Cisowski, 1981).

La χ se midió en un sensor AGICO Kappabridge KLY-2, la χ_{fd} se determinó a partir de los valores de χ registrados a las dos frecuencias estándar, 0.47 y 4.7 kHz proporcionadas por la sonda de frecuencia dual Bartington MS2B. Las medidas de remanencia se llevaron a cabo en magnetómetros de tipo *spinner* AGICO JR-5A (NRM) y magnetómetros criogénicos 2G (ARM e IRM). La desimanación AF y las imanaciones artificiales se realizaron empleando el equipamiento configurado en línea con el magnetómetro criogénico 2G.

Los resultados magnéticos preliminares permitieron seleccionar submuestras de hasta 40 mg en intervalos de interés para la medida de los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente y para la obtención de las curvas termomagnéticas.

Los ciclos de histéresis se midieron en un VSM y en un AGM (Princeton Measurements Corporation). La magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente de saturación (M_{rs}), campo coercitivo (B_c) y campo coercitivo de remanencia (B_{cr}) se obtuvieron a partir de estas medidas. Este instrumento también se empleó en la medida de las Curvas Invertidas de Primer Orden (FORC) (Roberts *et al.,* 2000). Los diagramas FORC se calcularon empleando el software de procesado Mullender (*com. pers.*) y de Winklhoffer (2006).

La variación de la magnetización con la temperatura se registró en una Variable Field Translation Balance (VFTB), hasta una temperatura máxima de 650 ^{o}C en condiciones ambientales.

6.4. RESULTADOS

6.4.1. Aspecto y estructura interna

Los testigos estudiados en este trabajo presentan características muy similares en cuanto a sus propiedades de visu. Todos los testigos presentan un nivel superficial de tonalidad marrón, de unos pocos mm de espesor.

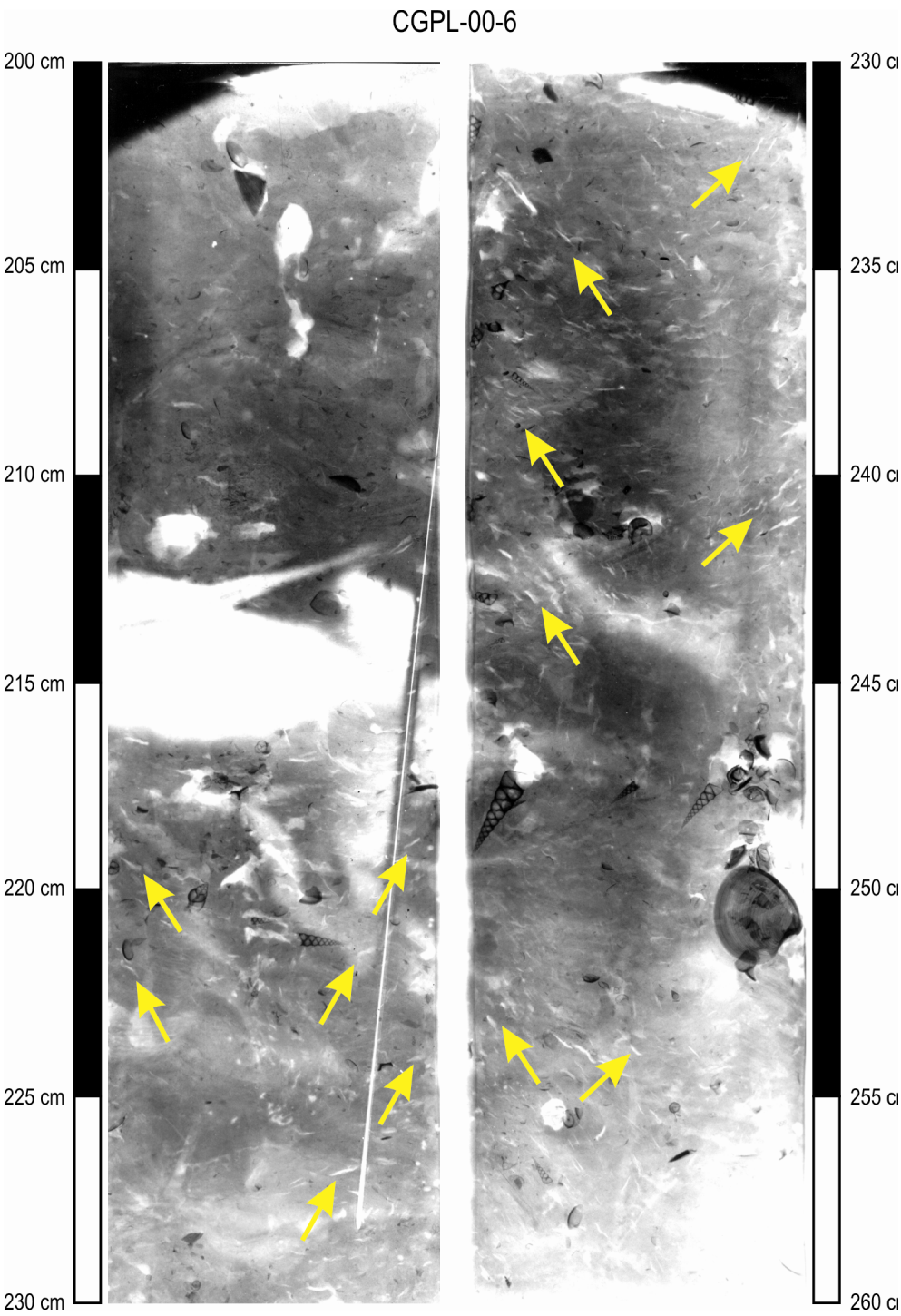


Figura 6.2. Radiografía del testigo CGPL-00-6 correspondiente al intervalo 200-260 cm. La aparición de marcas de gas permite identificar el techo de la acumulación de gas a *ca.* 215 cm.

En el testigo CGPL-00-6, esta tonalidad (2.5Y 5/6) se detecta levemente hasta un máximo de 10 cm de la superficie del sedimento. Bajo esta lámina superior se observó en todos los testigos un nivel con un moteado negro, generalmente asociado a la acumulación de restos orgánicos en descomposición. Por debajo de esta profundidad el aspecto del sedimento es muy homogéneo, con una coloración que va desde el gris oscuro hasta el negro (5Y 3/1 – 5Y 2.5/1). Por último, cabe resaltar la presencia de un notable olor a H_2S en el testigo CGPL-00-6.

Las radiografías de los testigos no muestran marcas erosivas ni laminaciones de entidad significativa. La existencia de marcas alargadas de unos pocos mm de longitud (Fig. 6.2) por debajo de 215 cm es la característica más destacable observada en el testigo CGPL-00-6. Éstas se interpretan como el resultado de la deformación de burbujas de gas debido al aumento de presión durante la penetración del corer (Rubio *et al.,* 2001).

6.4.2. Marco cronológico

El modelo de edad se construyó a partir de dos niveles datados mediante AMS ^{14}C en el testigo CGPL-00-6 (Fig. 6.3). La edad máxima estimada de este testigo en la base es de 4.400 cal. a. BP. La interpolación lineal de estos niveles permite calcular una tasa de sedimentación media que disminuye desde 1 m/ka en el tramo basal hasta 0.5 m/ka a techo. Este resultado es consistente con la tendencia granodecreciente a techo observada en este testigo.

Este modelo presenta notables diferencias con el elaborado por Diz *et al.*, (2002) y Desprat *et al.*, (2003) para el testigo VIR-18 (Fig. 6.3), localizado en el sector central de la ría (Fig. 6.1). Según los resultados de estos autores, las tasas de sedimentación en esta zona de la ría se incrementan desde ~0.7 m/ka en la base hasta ~3.6 m/ka hacia techo. Es probable que esta tendencia opuesta se deba al mayor carácter continental de este sector de la Ría de Vigo correspondiente al testigo VIR-18. De este modo, esta zona se vería más influenciada por los aportes terrígenos naturales, así como por la intensificación de la escorrentía superficial

asociada a la deforestación fruto de la actividad humana, cuyo impacto es más evidente en tiempos recientes (Pérez-Arlucea *et al.*, 2005).

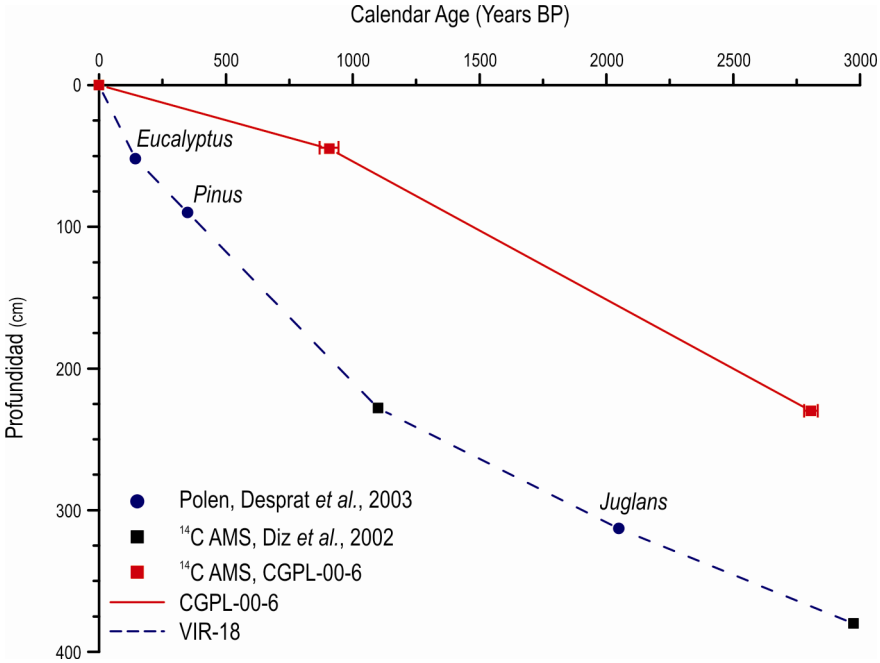


Figura 6.3. Modelo de edad basado en interpolación lineal entre niveles datados por ^{14}C AMS (CGPL-00-6 y VIR-18) y polen (VIR-18).

6.4.3. Distribución granulométrica

En la figura 6.4 se puede observar que el testigo CGPL-00-6 está compuesto principalmente por sedimentos de tamaño limo, salvo tres niveles situados entre 30 y 50 cm, 110-160 cm y 325-375 cm donde el porcentaje de arcillas es mayoritario. El contenido en arenas y gravas, de origen principalmente bioclástico, aumenta a partir de 190 cm hasta alcanzar un máximo a 320 cm, correspondiente a un nivel de acumulación de bioclastos de unos 2-3 cm de espesor, disminuyendo posteriormente hacia la base del testigo.

Los sedimentos del CGVIR-36 (Fig. 6.4) están constituidos entre un 60% y un 80% por limo. Hacia la base del testigo se produce un ligero aumento de tamaño como evidencia el leve incremento del porcentaje de limos y arenas.

Por último, el testigo CGVIR-13 (Fig. 6.4) se caracteriza por presentar un tramo superior, de 40 cm de espesor, en el que la fracción limo es mayoritaria, excepto dos niveles situados a 13-18 cm y 34-43 cm donde el contenido en arenas se eleva significativamente, especialmente en el tramo superior, alcanzando porcentajes del 50%. Por debajo de 40 cm aumenta el contenido en arcillas, con un porcentaje medio del 43%. Finalmente, se observa la existencia de dos niveles a 60 y 69 cm en los que se incrementa el contenido en arenas. Este testigo es el que presenta más variabilidad textural en toda su longitud.

6.4.4. Composición química del sedimento

6.4.4.1. Contenido en TOC

La distribución del TOC con la profundidad en el testigo CGPL-00-6 (Fig. 6.4) sigue una tendencia decreciente, disminuyendo desde un valor superficial de 2.33% hasta 1.55% a 190 cm. Entre 35 y 56 cm esta tendencia se acentúa, con un valor medio de TOC en este nivel de 1.76%. Por debajo de 190 cm este comportamiento se invierte, alcanzándose los valores más elevados del testigo a 290 cm (2.33%).

En el testigo CGVIR-36 (Fig. 6.4) el TOC aumenta con la profundidad. Este crecimiento es moderado, incrementándose desde un valor superficial de 2.81% hasta 2.93% a 78 cm. Es destacable la existencia de un mínimo subsuperficial a 12 cm (2.24%) y un máximo a 48 cm (3.36%).

En el testigo CGVIR-13 (Fig. 6.4) se produce un descenso muy marcado de TOC en los primeros cm, disminuyendo desde 4.09% hasta 2.48% a 13 cm. Por debajo de este nivel se observa un leve incremento hasta alcanzar un valor de 3.44% a 78 cm. Entre los 18 y los 40 cm se desarrolla una secuencia decreciente de menor entidad que interrumpe esta tendencia general de incremento con la profundidad.

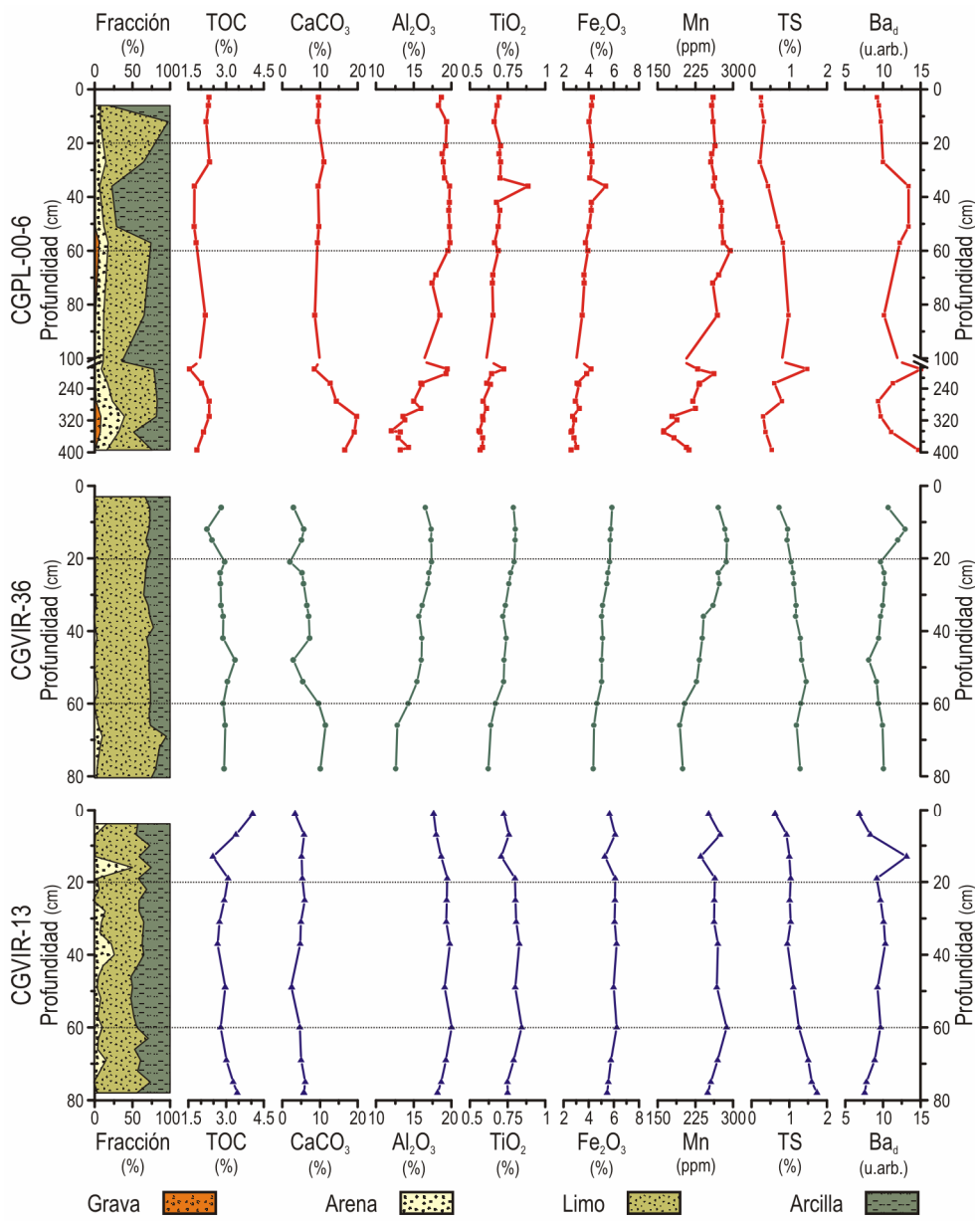


Figura 6.4. Perfil de variación con la profundidad de las fracciones texturales y la composición química de la fase sólida en los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13. Para facilitar la comparación entre los testigos se ha dividido la escala de profundidad del testigo CGPL-00-6 en un tramo principal de 0 a 100 cm y uno secundario de 180 a 400 cm.

En general, atendiendo a la clasificación de Kidd *et al.*, (1978), los sedimentos estudiados presentan contenidos en TOC similares a los sapropeles (TOC > 2%) depositados en zonas pelágicas. El CGPL-00-6 presenta niveles con

valores de TOC inferiores al 2% (Fig. 6.4), considerándose por tanto sapropélicos (0.5% < TOC < 2%). Los valores registrados en los testigos estudiados siguen el patrón general descrito en Vilas *et al.*, (1995), incrementándose el contenido en TOC hacia las zonas internas de la ría.

6.4.4.2. Contenido en $CaCO_3$

La variación con la profundidad del contenido en $CaCO_3$, de origen fundamentalmente biogénico, no permitió establecer un patrón común para los tres testigos estudiados (Fig. 6.4).

El CGPL-00-6 se caracteriza por la poca variabilidad de este parámetro en los primeros 190 cm (Fig. 6.4), con un valor medio del 9.55%. Este valor crece por debajo de este punto alcanzando su valor máximo (19.74%) a 310 cm.

El testigo CGVIR-36 (Fig. 6.4) presenta, sin embargo, una tendencia en general creciente con la profundidad, incrementándose su valor desde el 2.47% superficial hasta un 11.45% a 66 cm. Esta tendencia se ve interrumpida por dos mínimos a 21 y 48 cm, con valores entre 2-3%.

Por último, el CGVIR-13 (Fig. 6.4) muestra dos mínimos, uno superficial (3.29%) y otro a 49 cm (2.34%), que rompen la tendencia estable que caracteriza a este testigo, con valores en torno al 5.34%.

En un contexto espacial, destaca el aumento del contenido en $CaCO_3$ hacia las zonas externas de la ría, de mayor influencia oceánica. Así, los máximos valores de $CaCO_3$ se registran en el CGPL-00-6, especialmente en su tramo basal (Fig. 6.4).

6.4.4.3. Geoquímica de la fase sólida

La estabilidad del Al y el Ti frente a los procesos diagenéticos justifica su empleo como indicadores de aporte terrígeno (Thomson *et al.*, 1998). Además, la íntima asociación del Ti con los minerales de Fe magnéticos más comunes como las titanomagnetitas y las ilmenohematites (Thompson y Oldfield, 1986) justifican su análisis más detallado.

La tendencia general de estos elementos en los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 es decreciente con la profundidad (Fig. 6.4). Este comportamiento se ve interrumpido en el testigo CGPL-00-6 por un incremento moderado en torno a 200 cm de profundidad. En el CGVIR-36 se observa una relativa estabilización entre 40 y 60 cm. El testigo CGVIR-13, por el contrario, muestra un patrón creciente hasta 20 cm, estabilizándose su valor hasta el descenso observado por debajo de 60 cm.

El Fe y el Mn son dos elementos muy sensibles a los procesos redox del sedimento (Berner, 1970; Froelich *et al.,* 1979; Lovley, 1991), movilizándose el Mn bajo condiciones ligeramente menos reductoras que el Fe (Froelich *et al.,* 1979). Esto hace de ambos unos indicadores útiles de los procesos diagenéticos resultantes de la oxidación de la materia orgánica. En particular, el análisis del contenido en Fe con la profundidad es básico en un estudio centrado en las características magnéticas del sedimento. Tanto el Fe como el Mn muestran una tendencia generalmente decreciente con la profundidad en los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 (Fig. 6.4), con una zona subsuperficial caracterizada por valores relativamente constantes o ligeramente crecientes, especialmente en el caso del Mn. En el CGVIR-13 no se observa esta disminución con la profundidad, mostrando valores muy homogéneos de ambos elementos, exceptuando un mínimo de baja amplitud a 12 cm y la disminución del contenido en Mn por debajo de 60 cm de profundidad.

El TS, sin embargo, muestra un incremento generalizado en los tres testigos estudiados (Fig. 6.4). Además, el rango de valores en los primeros 80 cm es similar, incrementándose desde un valor superficial de 0.45% - 0.60% hasta 1.30-1.40%. Los valores máximos se registran en el testigo CGPL-00-6, el localizado más cerca de la boca de la ría y de mayor longitud. Estos niveles más sulfurosos se encuentran por debajo de los 190 cm. Como se pudo observar en las radiografías de este testigo (Fig. 6.2), esta zona se caracteriza por la existencia de acumulaciones de gas, probablemente CH_4 generado durante la fermentación de la materia orgánica.

Finalmente, el Ba_d muestra un perfil muy homogéneo con la profundidad, interrumpido por una serie de máximos localizados en torno a 40 y 190 cm en el testigo CGPL-00-6 y a 12 cm en los testigos CGVIR-36 y CGVIR-13.

6.4.5. SEM y TEM

La observación de los sedimentos al SEM, operando en el modo BS, ha permitido identificar la existencia de (oxihidr)óxidos detríticos (Figs. 6.5a y 6.5b) en los testigos, mucho más abundantes en los niveles próximos a la superficie. Estos minerales muestran signos evidentes de disolución, poniendo de manifiesto la existencia de condiciones diagenéticas reductoras. La presencia de sulfuros de Fe, principalmente piritas de morfología framboidal (Fig. 6.5c y 6.5d) e incluso en forma de cristales euédricos, es un indicador claro de la existencia de procesos de degradación del C orgánico (Canfield y Berner, 1987). En los niveles más próximos a las condiciones oxidantes de la superficie estos sulfuros se localizan principalmente en el interior de microambientes (Fig. 6.5c) desarrollados en el interior de cavidades generadas en bioclastos ricos en C orgánico. Los resultados semicuantitativos proporcionados por la sonda EDX mostraron una relación atómica Fe/S de estos sulfuros típicamente entre 0.5 y 0.6. Sin embargo, algunos framboides con apariencia menos brillante y con cristales individuales de menor tamaño (Fig. 5d) revelaron una relación Fe/S próxima a 0.75. Este valor se corresponde con la composición estequiométrica de la greigita, Fe_3S_4 (Skinner *et al.*, 1964). Contrariamente a lo esperado, la mayor proporción de Fe en la greigita no incrementa, si no que disminuye, el brillo de estos minerales al SEM. Algunos trabajos publicados recientemente han descrito la existencia de greigitas con una apariencia similar en imágenes BS (Roberts *et al.*, 2005; Sagnotti *et al.*, 2005). Estos autores atribuyen esta disminución del brillo al menor tamaño que presentan frecuentemente los cristales individuales que conforman el framboide de greigita, así como a la menor regularidad de sus caras, de tal modo que se produce una mayor dispersión de la energía que no alcanza finalmente el detector de electrones retrodispersados.

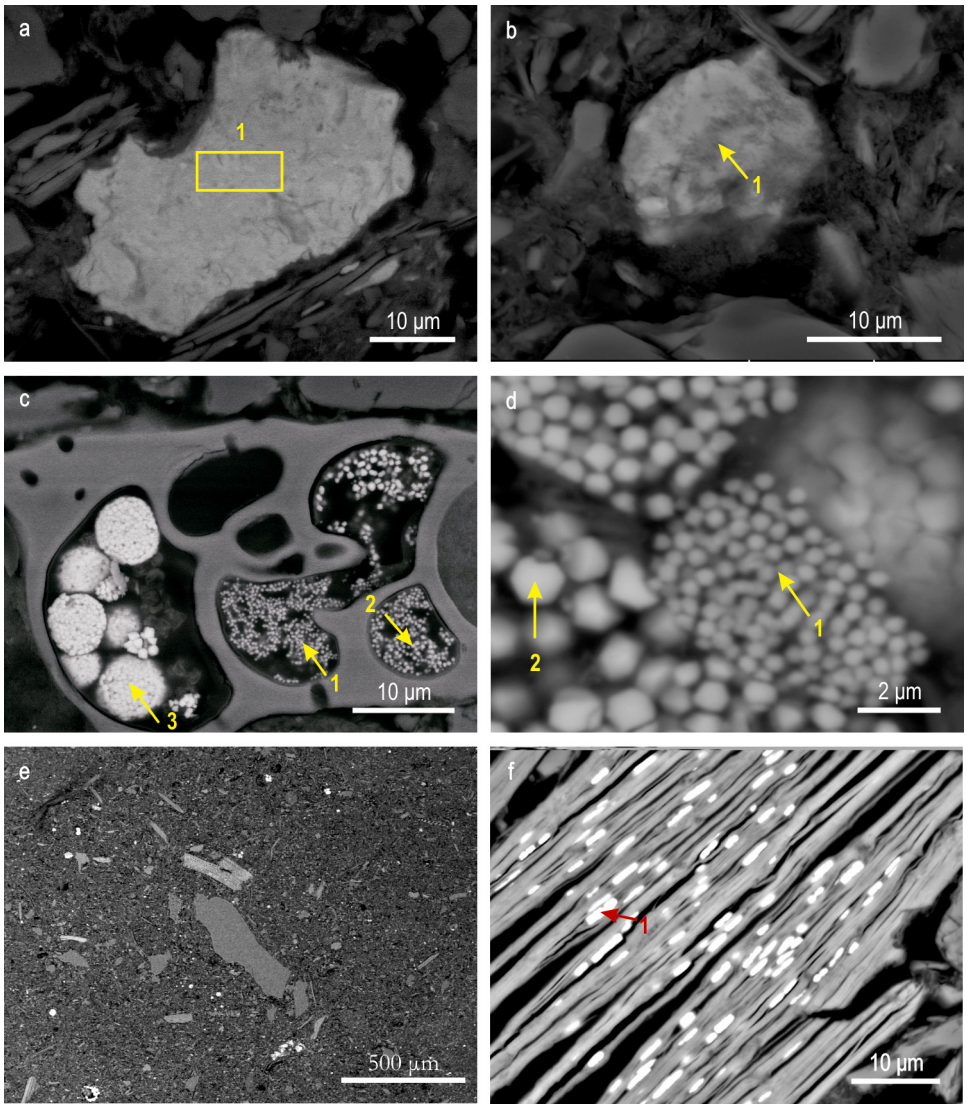


Figura 6.5. Micrografías obtenidas por observación al SEM en el modo de electrones retrodispersados. (a) (oxihidr)óxido de Fe detrítico, muy posiblemente magnetita, con marcas de disolución en su superficie y composición Fe:Ti:O: 1) 28:0:72; (b) (oxihidr)óxido de Fe con claras marcas de alteración diagenética y composición Fe:Ti:O: 1) 39:0:55, similar a la de la magnetita; (c) formación de sulfuros de Fe con morfología framboidal en microambientes generados en cavidades de restos orgánicos, ricos en TOC. La composición Fe:S de estos minerales es de: 1) 42:58, 2) 42:58, 3) 39:61 (d) sulfuro de Fe framboidal con una composición Fe:S 1) 43:57, 2) 36:64. La relación Fe/S en 1 es de 0.75, típica de la greigita; (e) Vista general de los sedimentos del testigo CGVIR-13 a 10 cm de profundidad. Destaca la presencia ubicua de sulfuros de Fe así como la existencia de granos detríticos con una distribución de tamaños muy heterométrica; (f) autigénesis de sulfuros de Fe con composición Fe:S 1) 39:61 entre los planos de exfoliación de biotitas.

A más profundidad, la precipitación de estos sulfuros ocurre de forma ubicua en el sedimento (Fig. 6.5e), precipitando incluso en los espacios interlaminares de filosilicatos (Fig. 6.5f). Esta precipitación generalizada de sulfuros de Fe pone de manifiesto el establecimiento de condiciones anóxico-sulfídicas a estos niveles.

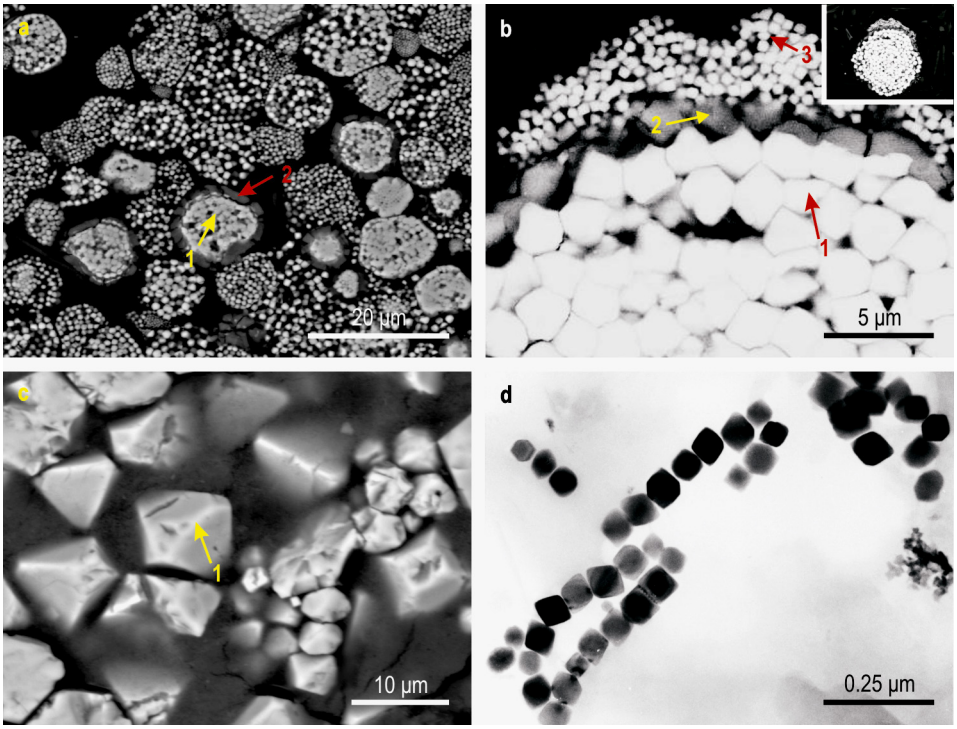


Figura 6.6. Micrografías obtenidas por observación al SEM en el modo de electrones retrodispersados. (a) agrupación de sulfuros de Fe framboidales en la que se observa una población de framboides con un núcleo no alterado de composición Fe:S:O: 1) 28:53:19, cubierto por una capa de alteración compuesta por sulfuro de Fe oxidado con una relación Fe:S:O: 2) 27:14:59; (b) sulfuro de Fe framboidal de ~60 µm de diámetro. El framboide principal, con composición Fe:S:O: 1) 22:30:48, presenta una relación Fe/S similar a la de la greigita. La parte superior se encuentra oxidada, Fe:S:O: 2) 21:22:57. Por encima de esta alteración precipita otro sulfuro de Fe más reducido con composición Fe:S:O: 3) 26:46:28, cuya relación Fe/S es similar a la de la pirita; (c) detalle de los monocristales de un sulfuro de Fe framboidal, con composición Fe:S:O: 1) 34:66:ND, en cuya superficie se observan marcas de disolución; (d) micrografía obtenida en el TEM de cadenas de magnetosomas bacterianos preservadas en los sedimentos de la ría de Vigo (cortesía de A. Fernández).

La característica más notable observada en el testigo CGVIR-13 fue la existencia de un elevado número de sulfuros de Fe alterados (Fig. 6.6a, 6.6b y

6.6c). Las formas de alteración observadas consistieron en la presencia de recubrimientos sobre los framboides (Fig. 6.6a), recubrimientos o reemplazamientos conservando la morfología (Fig. 6.6b) y marcas de disolución o fragmentación de los cristales individuales (Fig. 6.6c).

Estos recubrimientos están compuestos principalmente por O y Fe. Parece evidente, por tanto, que se trata de una oxidación posterior a la precipitación de los sulfuros, como demuestra la presencia de framboides totalmente englobados por estos óxidos. Sin embargo, la existencia de sulfuros de Fe recubriendo óxidos depositados sobre los sulfuros generados inicialmente (Fig. 6.6b) sugiere la existencia de una alternancia entre los procesos de reducción y oxidación.

Las observaciones al TEM de un extracto magnético de la capa superficial (<1 cm) de sedimento próximo a la zona de estudio han revelado la existencia de bacterias magnetotácticas vivas, así como la presencia de cadenas intactas de magnetosomas de magnetita, de morfología cubooctaédrica y de "bala" (Fig. 6.6d). Es necesario considerar, por tanto, un aporte de origen bacteriano al conjunto magnetomineralógico de los sedimentos en los testigos estudiados.

6.4.6. Propiedades magnéticas

6.4.6.1. χ, ARM, SIRM

Los perfiles verticales obtenidos tras la normalización al contenido en $CaCO_3$ muestran un comportamiento muy similar al de los parámetros sin normalizar (Fig. 6.7). El incremento medio tras la normalización es inferior al 14% en todos los testigos, siendo incluso menor en los testigos CGVIR-36 y CGVIR-13, con un aumento medio inferior al 6%. Teniendo en cuenta estas consideraciones y la mayor resolución de muestreo de los parámetros sin normalizar, se ha optado por basar el resto de la presentación de resultados y la discusión en estos datos, con la excepción de las comparativas entre las distintas zonas de un mismo testigo.

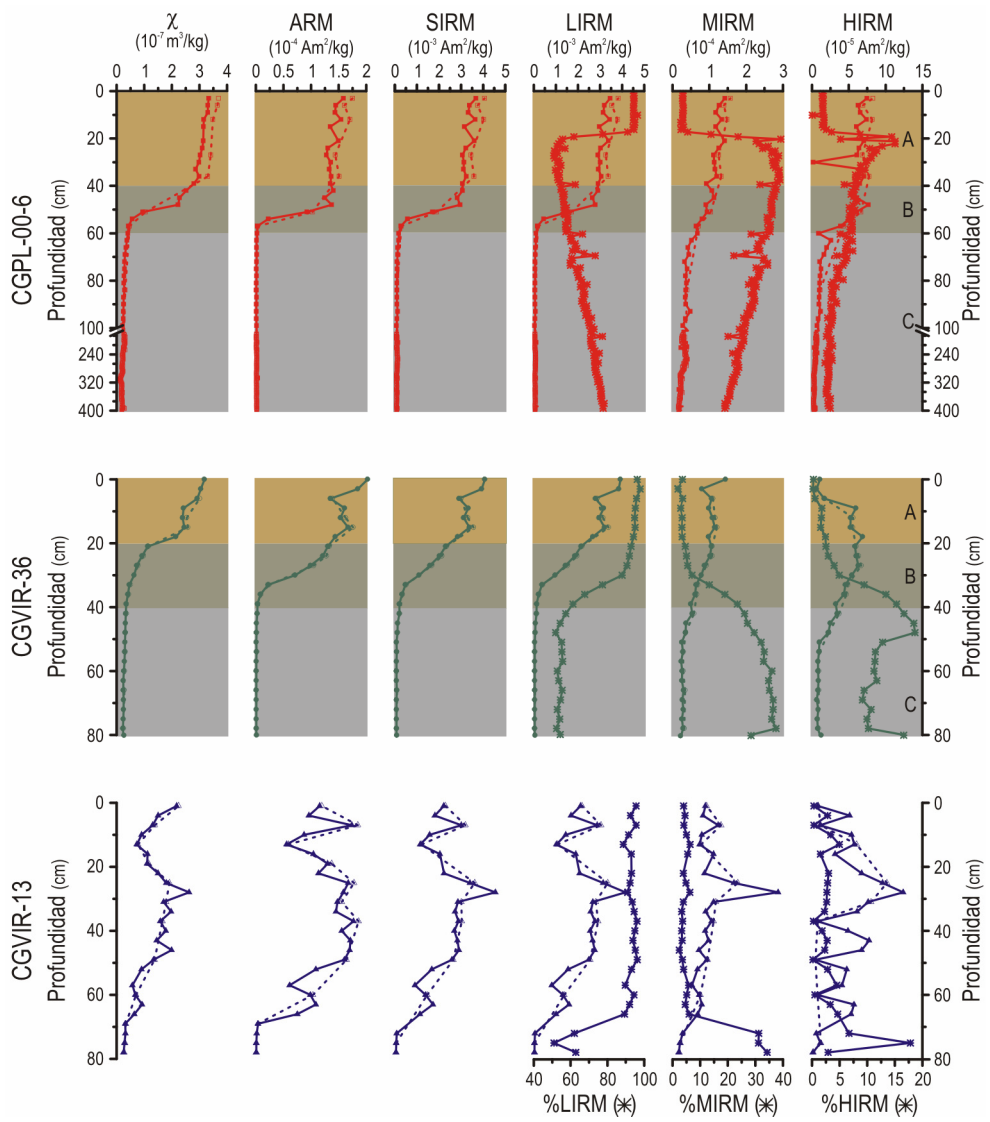


Figura 6.7. Perfil de variación con la profundidad de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13. La curva de puntos corresponde a los valores normalizados al contenido en $CaCO_3$ (CFB). Los asteriscos representan los porcentajes de LIRM, MIRM y HIRM. Los intervalos coloreados hacen referencia a las zonas A, B, C excepto en el CGVIR-13 ya que este testigo no mostró una zonación clara. Para facilitar la comparación entre los testigos se ha dividido la escala de profundidad del testigo CGPL-00-6 en un tramo principal de 0 a 100 cm y uno secundario de 180 a 400 cm.

La variación con la profundidad de las propiedades dependientes de la concentración, χ, ARM y SIRM, sigue un patrón similar en todos los testigos estudiados, a excepción del CGVIR-13 (Fig. 6.7). Este comportamiento magnético ha permitido definir en los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 tres zonas con propiedades magnéticas diferenciadoras (Fig. 6.7).

La zona A, localizada a techo de los testigos, se caracteriza por presentar los valores más altos de estos tres parámetros. En ella, la χ disminuye gradualmente con la profundidad. Este comportamiento se observa así mismo en la ARM y la SIRM del primero de los testigos. El CGVIR-36, por el contrario, presenta un sensible incremento subsuperficial, con un máximo a 15 cm, levemente reflejado en la curva de χ. El comienzo de la zona B se distingue por una disminución muy acusada de los tres parámetros, que se mantiene hasta el comienzo de la zona C. Finalmente, esta última zona muestra los valores más bajos y estables de estas propiedades.

La tabla 6.1 recoge las profundidades entre las que se desarrollan estas zonas en los testigos estudiados, así como los valores medios, mínimos y máximos de estas propiedades para cada una de ellas.

El espesor de la zona A se incrementa hacia la zona externa de la ría, alcanzando en el testigo CGPL-00-6 el doble de valor que para el CGVIR-36 (Fig. 6.7). En el capítulo 5 se demostró que la causa de un comportamiento similar en la adyacente ría de Pontevedra, estaba determinado por la profundidad de la lámina de agua y de las condiciones energéticas relacionadas con el oleaje. De este modo, las zonas profundas próximas a la entrada de la ría, están sometidas a una resuspensión frecuente de los sedimentos. El tiempo de residencia en la columna de agua de las partículas resuspendidas es mayor en estas zonas dada su mayor batimetría, resultando en una reoxidación periódica de la materia orgánica durante más tiempo, con el consiguiente retraso de los procesos diagenéticos y, por tanto, la manifestación de sus efectos a mayores profundidades.

La zona B, sin embargo, presenta un espesor similar en ambos testigos (Fig. 6.7). Por tanto, los procesos que dan lugar al desarrollo de esta zona deben estar controlados por factores intrínsecos a los testigos y similares en ambos casos.

Tabla 6.1. Valores medios y rangos de variación de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración y normalizadas al contenido en $CaCO_3$ en las 3 zonas definidas en los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13.

	Zona	χ_{CFB} (10^{-8} m^3/kg)	ARM_{CFB} (10^{-6} Am^2/kg)	$SIRM_{CFB}$ (10^{-4} Am^2/kg)	$LIRM_{CFB}$ (10^{-5} Am^2/kg)	$MIRM_{CFB}$ (10^{-5} Am^2/kg)	$HIRM_{CFB}$ (10^{-6} Am^2/kg)
CGPL-00-6	A (0-40 cm)	35.31±1.56 *(33.04-36.96)*	160.55±11.73 *(143.93-175.39)*	37.80±2.41 *(34.50-40.70)*	356.00±22.57 *(326.00-383.00)*	14.15±1.14 *(12.55-15.72)*	75.33±6.28 *(68.55-82.77)*
	B (40-60 cm)	7.59±4.05 *(4.72-10.46)*	52.80±70.57 *(2.89-102.70)*	10.90±11.30 *(2.97-18.90)*	95.26±109.00 *(18.36-172.00)*	8.72±2.37 *(7.05-10.40)*	54.61±16.64 *(42.85-66.38)*
	C (> 60 cm)	2.69±0.44 *(2.08-3.18)*	1.52±0.36 *(0.99-2.05)*	1.13±0.10 *(1.02-1.30)*	7.24±1.33 *(5.31-8.74)*	3.40±0.55 *(2.45-3.90)*	6.37±2.64 *(3.43-11.02)*
CGVIR-36	A (0-20 cm)	27.09±2.61 *(25.36-30.10)*	159.40±18.76 *(139.16-176.22)*	32.90±2.80 *(30.00-35.60)*	313.00±25.52 *(287.00-338.00)*	11.51±0.56 *(10.94-12.06)*	42.73±22.03 *(17.30-55.8)*
	B (20-40 cm)	7.65±3.06 *(4.36-11.54)*	79.79±59.05 *(8.94-133.12)*	14.00±9.23 *(3.47-23.50)*	12.60±89.49 *(23.51-219.00)*	8.82±2.03 *(6.57-10.78)*	56.99±8.99 *(46.57-66.80)*
	C (> 40 cm)	3.03±0.36 *(2.54-3.56)*	1.46±0.63 *(0.98-2.64)*	1.16±0.54 *(0.80-2.22)*	6.33±3.21 *(4.22-12.71)*	3.63±1.08 *(2.89-5.77)*	16.10±11.53 *(8.76-3.69)*
CGVIR-13	Superior	14.40± 5.13 *(7.07-22.40)*	143.00±42.8 *(58.90-186.0)*	25.60±8.50 *(12.20-36.20)*	241.00±80.90 *(108.00-334.00)*	11.00±3.34 *(7.57-17.70)*	35.40±39.40 *(4.57-102.00)*
	Inferior	3.01±0.33 *(2.67-3.34)*	1.98±1.71 *(0.98-3.96)*	0.61±0.10 *(0,53-0.68)*	3.41±0,09 *(3.35-3.47)*	1.97±0.21 *(1.83-2.12)*	6.83±7.48 *(1.54-12.10)*

El valor medio y el rango de variación de la χ, ARM y SIRM de las distintas zonas se muestra en la tabla 6.1. Se observa que la zona B del testigo CGPL-00-6 es la que muestra la disminución más acusada de estos valores, entre un 79% y un 67% para la χ y la ARM, respectivamente. Este descenso es más moderado en el testigo CGVIR-36, especialmente en los parámetros de remanencia, con una disminución del 72% de χ y del 57% de SIRM. Este contraste entre el descenso de χ y de la remanencia sugiere que las variaciones de la ARM y la SIRM no están controladas exclusivamente por cambios en la concentración de minerales magnéticos. Esta hipótesis se ve apoyada por la reducción más acusada de la SIRM respecto a la de la ARM, probablemente asociada a una disminución del tamaño medio de grano del conjunto magnetomineralógico (Maher, 1988). La zona C, por el contrario, muestra una disminución menos acusada en los valores de χ respecto a los de la zona A que los parámetros de remanencia. Este fenómeno está causado probablemente por la contribución mayoritaria de los minerales

paramagnéticos a este nivel, considerándose el nivel de fondo de este parámetro en estos sedimentos. La disminución de la ARM y la SIRM en esta zona alcanza valores entre 99% y 95%, respectivamente, sugiriendo además un ligero aumento del tamaño de grano magnético en esta zona (Maher, 1988).

En un transecto longitudinal a través de los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36, siguiendo el eje de la ría, se observa que los valores medios de la zona A se incrementan hacia la zona externa (Tabla 6.1). Este resultado es coherente con la distribución de susceptibilidad superficial obtenida por López-Rodríguez *et al.*, (1999) y por Rey *et al.*, (2000). Este incremento es menos marcado en las propiedades de remanencia, especialmente en la ARM. En la zona B ocurre lo contrario. La χ es similar, mientras que los valores de ARM e IRM se incrementan hacia el interior. Finalmente, la zona C es la que menos variabilidad muestra a lo largo de este transecto. Estos resultados sugieren que existe un control geográfico sobre los procesos sedimentarios que determinan el contenido magnetomineralógico del sedimento y/o su evolución diagenética.

Por el contrario, el testigo CGVIR-13 no presenta una zonación similar a la de los otros testigos estudiados. Los perfiles de χ, ARM, SIRM de este testigo muestran la mayor variabilidad con la profundidad en comparación con el CGPL-00-6 y CGVIR-36 (Fig. 6.7; Tabla 6.1). En líneas generales, estos parámetros disminuyen con la profundidad hasta alcanzar un mínimo a 12 cm. Esta tendencia se ve interrumpida en los parámetros de remanencia por la existencia de un máximo subsuperficial a 6 cm. Por debajo de 12 cm se produce un incremento generalizado en las 3 propiedades, alcanzándose valores máximos superiores a los registrados en superficie. Esta zona se prolonga hasta los 60 cm. Por debajo de esta profundidad, la tendencia general es decreciente. Comparando los valores medios de esta zona inferior (> 60 cm) respecto a la superior se observa un descenso muy acusado de la $SIRM_{CFB}$ (98%) respecto a la ARM_{CFB} (86%), lo que pone nuevamente de manifiesto una tendencia decreciente del tamaño de grano magnético (Maher, 1988).

6.4.6.2. Mineralogía magnética

Curvas termomagnéticas

Las curvas termomagnéticas medidas en condiciones ambientales presentan en todos los casos un comportamiento irreversible debido a la alteración térmica de los minerales originales (no mostrado). En la curva de calentamiento (Fig. 6.8) se observa con frecuencia un incremento en la magnetización a partir de 400-450 ºC, con un máximo en torno a 500 ºC y una temperatura de Curie en el rango de 575-600 ºC. La irreversibilidad de las curvas de calentamiento y enfriamiento descartan que este incremento sea debido a un pico de Hopkinson. Por tanto, la causa más probable del mismo es la formación de magnetita durante el calentamiento, debido a la alteración térmica de los silicatos y arcillas ricos en Fe y/o a la oxidación de pirita en este rango de temperaturas (Roberts y Pillans, 1993). La temperatura de Curie en torno a 580ºC confirma la producción de magnetita durante el calentamiento.

Algunas muestras de la zona A del testigo CGVIR-36 no muestran este efecto de manera tan evidente (Fig. 6.8). La magnetización de estas muestras durante el calentamiento disminuye progresivamente hasta *ca.* 500 ºC, descendiendo bruscamente por encima de esta temperatura hasta *ca.* 580 ºC. Estos resultados parecen indicar que la magnetita es probablemente el mineral magnético más relevante de todo el conjunto magnetomineralógico en esta zona. A pesar de no observarse el incremento anteriormente descrito, la magnetización de la curva de enfriamiento (no mostrada), mucho mayor que la de calentamiento, confirma la formación de magnetita debido a la alteración térmica de los minerales originales.

Por último, la curva de calentamiento de algunas muestras correspondientes a las zonas A y B, así como al testigo CGVIR-13 muestra una ligera disminución de la magnetización entre 250 y 300ºC (Fig. 6.8), seguida de un pequeño incremento. Es probable que este comportamiento esté causado por la presencia de greigita, que se descompone térmicamente en este rango de temperaturas (Roberts, 1995). El incremento observado en torno a 300 ºC podría

estar relacionado con la generación de magnetita durante esta alteración (Geiss y Banerjee, 1997; Dekkers *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2004).

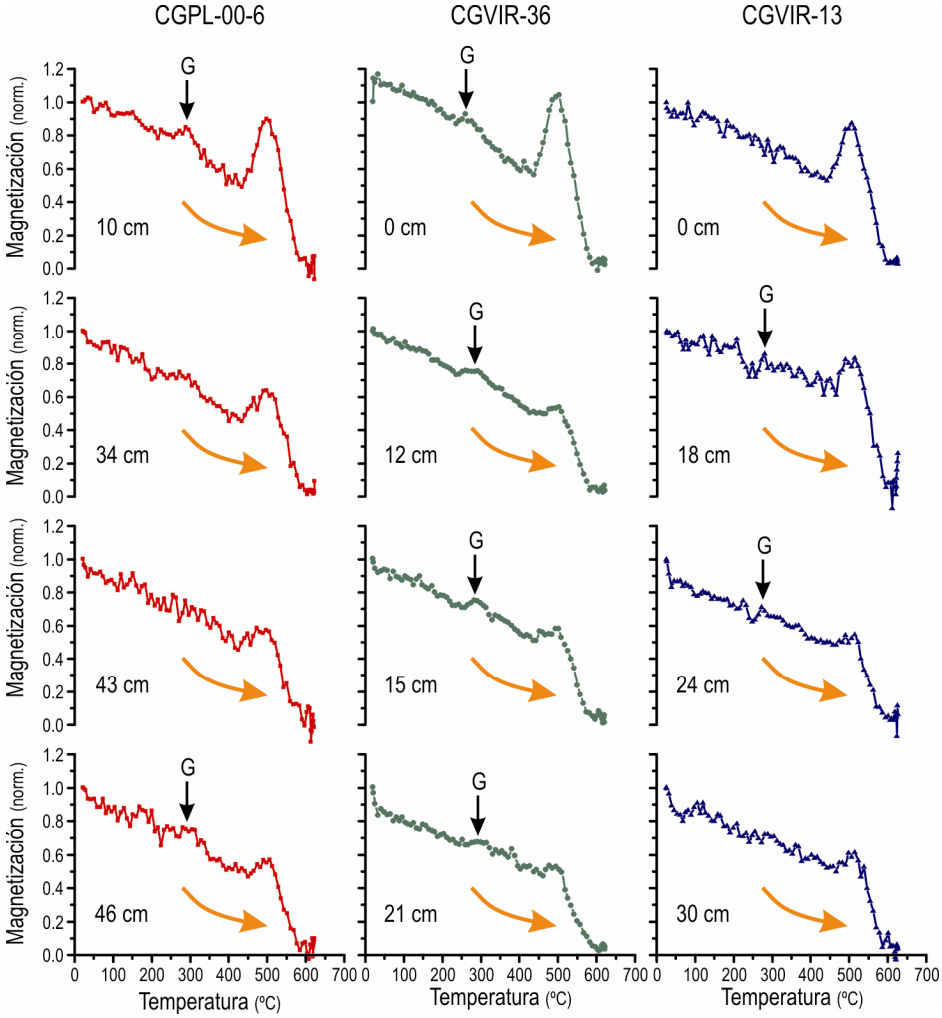


Figura 6.8. Variación con la profundidad de las curvas termomagnéticas de calentamiento normalizadas al valor de la temperatura ambiente de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13. La flecha naranja señala el sentido de la variación de temperatura. La flecha vertical marcada con una G la disminución asociada a la descomposición térmica de la greigita.

Variabilidad de la coercitividad

Los distintos rangos de coercitividad que caracterizan a los minerales magnéticos se pueden emplear como diagnóstico, en primera aproximación, de la

composición magnetomineralógica de una muestra (Thompson y Oldfield, 1986; Bloemendal *et al.*, 1992; Kruiver *et al.*, 2001; Egli, 2004).(Thompson y Oldfield, 1986; Thompson y Oldfield, 1986; Bloemendal *et al.*, 1992; Kruiver *et al.*, 2001; Egli, 2004)

La tabla 6.2 recoge los valores obtenidos para los parámetros relacionados con la coercitividad (B_{cr}, $S_{-0.1T}$, $S_{-0.3T}$) en las zonas definidas previamente en los testigos estudiados. Su evolución vertical (Fig. 6.9) presenta una clara relación inversa con χ, ARM e IRM, de tal modo, que la zona A es la que, en general, presenta los valores más bajos, y la C los más altos, en niveles próximos a la base de la zona B. Es destacable la disminución gradual de la "dureza magnética" observada en la zona C del testigo CGPL-00-6, de mayor longitud (Fig. 6.9).

Tabla 6.2. Valores medios y rangos de variación de las propiedades magnéticas independientes de la concentración en las zonas definidas en los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13.

Testigo	Zona	χ_{fd} (%) Media±DE *(Rango)*	B_{cr} (mT) Media±DE *(Rango)*	$S_{-0.1T}$ Media±DE *(Rango)*	$S_{-0.3T}$ Media±DE *(Rango)*	ARM/IRM Media±DE *(Rango)*	SIRM/χ (kA/m) Media±DE *(Rango)*
CGPL-00-6	A	7.3±0.9 *(5.6-8.8)*	31±3 *(28-34)*	0.95±0.01 *(0.94-0.96)*	0.98±0.01 *(0.98-1)*	0.045±0.001 *(0.043-0.047)*	10.65±0.50 *(10.00-11.52)*
	B	5.4±4.9 *(0-13.3)*	41±14 *(30-69)*	0.81±0.17 *(0.56-0.95)*	0.95±0.05 *(0.86-0.98)*	0.042±0.017 *(0.016-0.061)*	10.95±4.60 *(4.22-18.08)*
	C	6.8±11.2 *(-16.7-35)*	74±13 *(54-98)*	0.65±0.08 *(0.51-0.78)*	0.95±0.03 *(0.85-0.98)*	0.021±0.003 *(0.014-0.040)*	4.45±0.91 *(2.89-7.50)*
CGVIR-36	A	8.00±0.9 *(6.8-9.0)*	28±6 *(15-31)*	0.96±0.01 *(0.94-0.98)*	0.99±0.01 *(0.98-1)*	0.052±0.002 *(0.050-0.055)*	12.77±1.29 *(9.97-13.79)*
	B	2.5±3.6 *(-3.9-7.7)*	46±13 *(35-70)*	0.81±0.13 *(0.61-0.93)*	0.93±0.05 *(0.85-0.98)*	0.057±0.018 *(0.024-0.075)*	15.14±6.80 *(6.08-21.92)*
	C	4.6±13.1 *(-17.6-35.3)*	90±4 *(80-95)*	0.54±0.15 *(0.52-0.57)*	0.87±0.03 *(0.81-0.91)*	0.027±0.011 *(0.020-0.064)*	3.34±0.96 *(2.47-6.23)*
CGVIR-13	Superior	4.5±3.9 (3.9-11.4)	35±2 (32-41)	0.93± 0.02 (0.89-0.96)	0.98±0.01 (0.95-1)	0.062±0.009 (0.038-0.080)	17.00± 3.00 (10.20-23.10)
	Inferior	10.6±19.3 *(4.8-43.8)*	71±23 *(41-97)*	0.66±0.16 *(0.51-0.89)*	0.92±0.07 *(0.82-0.97)*	0.004±0.021 *(0.028-0.074)*	6.15±7.66 *(1.99-17.60)*

El rango de valores de la B_{cr} y los S-ratio en la zona A evidencia la mayor contribución de la magnetita respecto a la de hematites en esta zona. La contribución de goetita se ve minimizada dado que este mineral presenta valores de B_{cr} del orden de 5 T (Heller, 1978; Lowrie y Heller, 1982) y el campo máximo

alcanzado durante la generación de IRM fue de 900 mT. Asumiendo una SIRM para la magnetita 50 veces superior que para hematites (Thompson y Oldfield, 1986), los valores medios del $S_{-0.3\ T}$ superiores a 0.98 en esta zona permiten estimar una contribución relativa de este mineral de alta coercitividad del 30-50% (Hilgenfeldt, 2000) En las zonas B y C se observa un aumento significativo en la contribución de los minerales de alta coercitividad al conjunto magnético. Los valores mínimos de $S_{-0.3T}$ en estas zonas son inferiores a 0.88. Esto permite estimar una contribución de hematites superior al 80% (Bloemendal *et al.,* 1992). Es necesario tener en cuenta, sin embargo, que esta estimación no tiene en cuenta la posible contribución de otros minerales de menor B_{cr} y mayor SIRM, como la greigita (Roberts, 1995). La presencia de este mineral provocaría una disminución del $S_{-0.3T,}$ y por tanto una sobreestimación de la contribución de hematites.

El $S_{-0.1T}$ mantiene el mismo comportamiento, aunque este parámetro también se ve afectado por variaciones en el estado de dominio (tamaño) de los minerales magnéticos.

En cuanto a la variación a lo largo del eje de la ría, todos los testigos estudiados mostraron un comportamiento similar en cuanto a las propiedades relacionadas con la coercitividad. La B_{cr} media en esta zona se situó en el rango 28-35 mT.

Contribuciones parciales a la SIRM

Las tres fracciones de la SIRM calculadas en este trabajo, LIRM, MIRM y HIRM (Fig. 6.7) reflejan las variaciones en la concentración de los minerales magnéticos que contribuyen a la remanencia en las tres ventanas de coercitividad que consideran estos parámetros, <100 mT, 100-300 mT y >300 mT, respectivamente. La interpretación de los dos primeros parámetros es compleja debido a que minerales como la magnetita, maghemita y greigita pueden contribuir en más de una ventana de B_{cr} en función de su tamaño y forma. La LIRM y la MIRM son los dos parámetros más influenciados por este efecto. La HIRM se emplea habitualmente como medida de la concentración de los

minerales antiferromagnéticos de alta coercitividad goetita y/o hematites (Thompson y Oldfield, 1986; Yamazaki *et al.,* 2003). El campo máximo alcanzado en este trabajo durante la generación de IRM limita su aplicación a la hematites casi exclusivamente.

La tabla 6.1 muestra el valor medio y los rangos de variación en las zonas definidas en los testigos analizados del valor normalizado al $CaCO_3$ de estos parámetros. En general se observa un comportamiento análogo al de la χ_{CFB}, ARM_{CFB} e IRM_{CFB} (Fig. 6.7). La contribución de los minerales de baja coercitividad, representada por la $LIRM_{CFB}$ es la que presenta las variaciones más acusadas con la profundidad (Fig. 6.7), con descensos entre el 60% y el 73% en la zona B y hasta el 98% en la zona C.

La $MIRM_{CFB}$, por el contrario, muestra un comportamiento más moderado, con descensos entre el 23% y 38% en la zona B y de hasta el 76% en la zona C (Fig. 6.7). De este modo, la mayor concentración de minerales de coercitividad media se localiza en este nivel. La característica más destacable de esta zona es el incremento observado en este parámetro por debajo de 200 cm en el testigo CGPL-00-6 (Fig. 6.7).

La variación de la $HIRM_{CFB}$ con la profundidad presenta diferencias significativas en ambos testigos (Fig. 6.7). El rasgo diferencial principal es la existencia de un incremento subsuperficial en el testigo CGVIR-36 (Fig. 6.8) que alcanza su máximo a 27 cm, decreciendo a continuación de forma gradual hacia la base del testigo. La disminución de este parámetro en la zona B del CGPL-00-6 es del 28%, mientras que en el CGVIR-36 el incremento comentado anteriormente se manifiesta como un aumento al 133% de este parámetro. La zona C presenta nuevamente una gran disminución en la concentración de minerales de alta coercitividad, alcanzando valores del 92% en el CGPL-00-6.

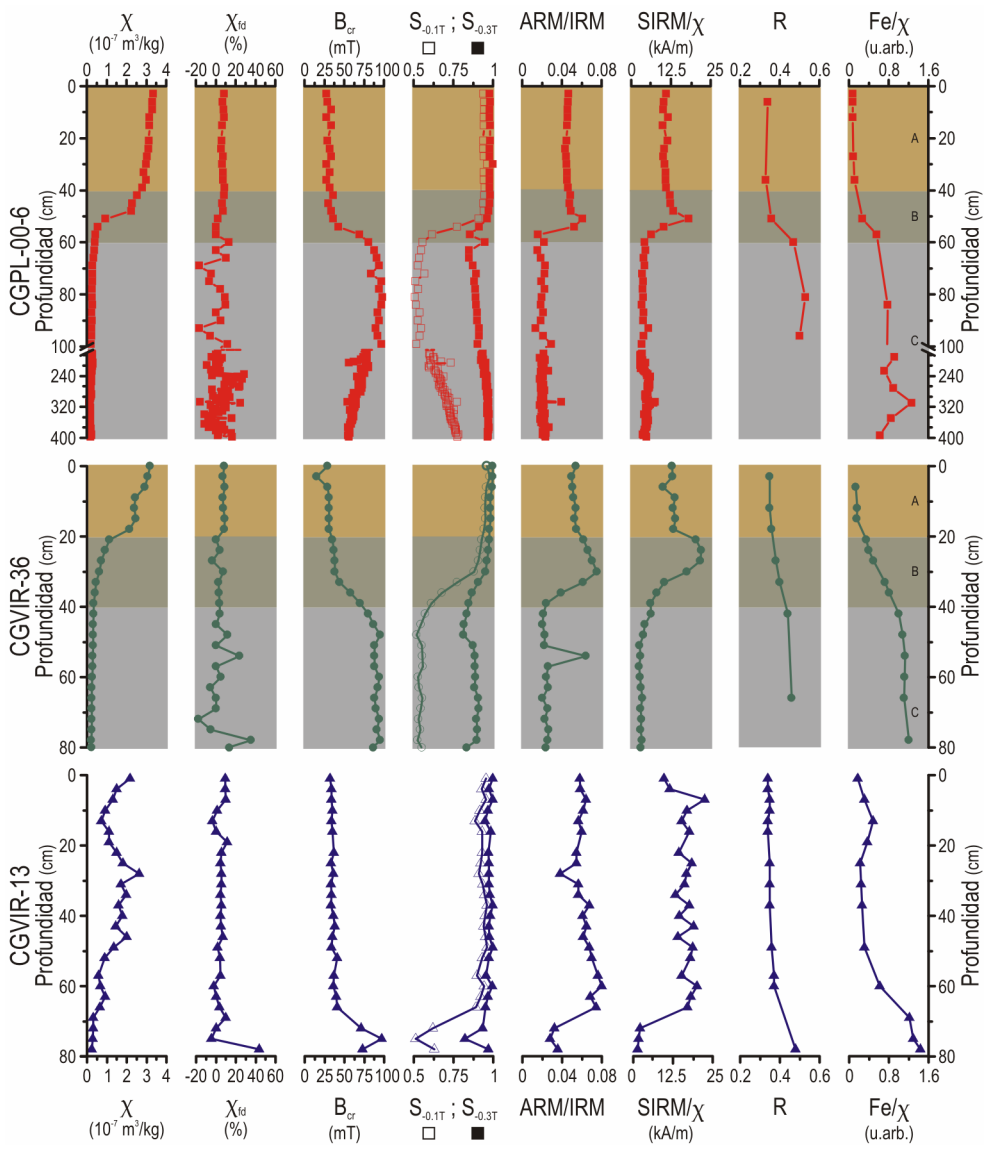


Figura 6.9. Perfil de variación con la profundidad de las propiedades magnéticas independientes de la concentración de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13. Los intervalos coloreados hacen referencia a las zonas A, B, C excepto en el CGVIR-13 ya que este testigo no mostró una zonación clara. Para facilitar la comparación entre los testigos se ha dividido la escala de profundidad del testigo CGPL-00-6 en un tramo principal de 0 a 100 cm y uno secundario de 180 a 400 cm.

Respecto al testigo más interno, los valores medios de estos parámetros en la zona superior e inferior muestran un comportamiento similar al anteriormente descrito para los otros dos testigos. Al igual que en el testigo

CGVIR-36, la moderada disminución de $HIRM_{CFB}$ en la zona basal pone de manifiesto la mayor importancia relativa de los minerales de alta coercitvidad en estos niveles más profundos.

En cuanto a la variación longitudinal a lo largo del eje de la Ría, la zona A presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente para la χ, ARM y SIRM, incrementándose el valor de las tres fracciones de la SIRM hacia las zonas externas. Las zonas B y C muestran el comportamiento opuesto, con un incremento relativo de la dureza magnética en los testigos de las zonas más internas de la ría.

6.4.6.3. Tamaño de grano de los minerales magnéticos

Contribución superparamagnética, χ_{fd}

Los valores medios y rangos de variación de χ_{fd} (Fig. 6.9) en cada una de las zonas descritas anteriormente se muestran en la tabla 6.2. Este parámetro es un indicador semicuantitativo de la presencia de partículas magnéticas de tamaño ultra-fino (<0.03 µm), en el rango superparamagnético (SP) (Dearing *et al.,* 1996). La zona A presenta los valores más altos y estables en todos los testigos, entre 7.3±0.9 en el testigo CGPL-00-6 y 4.5±3.9 en el testigo CGVIR-13. Estos datos confirman una contribución significativa aunque moderada a la χ (Dearing *et al.,* 1997). En términos generales, la influencia de estas partículas SP en la zona B es menor, aunque la variabilidad registrada a este nivel es mucho mayor. La zona C no presenta una tendencia general y se caracteriza por un nivel de ruido elevado en las medidas debido a la baja concentración de minerales magnéticos en esta zona.

La mayoría de las muestras analizadas se encuentran dentro del campo PSD del diagrama de Day con una tendencia general hacia el campo MD en las muestras más profundas. (Fig. 6.10). Esto sugiere que el tamaño medio de los minerales del conjunto magnetomineralógico del sedimento está dentro del rango 1-15 µm (Day *et al.,* 1977). Sin embargo, la interpretación directa de este diagrama en este sentido está sujeta a múltiples matices ya que, por ejemplo, las mezclas

mineralógicas o los minerales con distribuciones de tamaño bi- o multimodales pueden dar lugar a resultados similares (Tauxe *et al.*, 1996).

En este sentido, Dunlop (2002a; 2002b), propone un esquema interpretativo del diagrama de Day basado en modelos de mezcla entre los distintos extremos de tamaños de dominio. Según este esquema, la mezcla entre poblaciones SD y MD presenta una tendencia hiperbólica decreciente (Fig. 6.10), al que las muestras analizadas se ajustan ligeramente. Este comportamiento es coherente con la observación de magnetosomas bacterianos, de tamaño SD y granos detríticos, típicamente MD. La tendencia hacia el tamaño MD se invierte a media profundidad, alcanzando estas muestras valores más próximas al campo SD. Este comportamiento se observa en las muestras correspondientes al comienzo de la zona B, y es coherente con la disminución de tamaño magnético observada en el perfil de ARM/IRM (Fig. 6.9).

Las muestras más profundas muestran nuevamente una tendencia hacia tamaños MD, del mismo modo que en la curva de ARM/IRM. Sin embargo, estas muestras presentan una desviación de la curva de mezcla SD+MD muy significativa, con valores de B_{cr}/B_c y M_{rs}/M_s mayores de lo esperado. La contribución de partículas SP, así como la mezcla entre fases de coercitividad muy contrastada, en la que la B_c está dominada por la de menor coercitividad y la B_{cr} por la de mayor, como la hematites o la goetita (Wasilewski, 1973; Day *et al.*, 1977; Nagata y Carleton, 1987), puede provocar un efecto similar. El alto nivel de ruido en la χ_{fd} de esta zona pone de manifiesto la baja contribución de estas partículas a la magnetización del sedimento de este nivel. Además, las intensas condiciones reductoras existentes en este intervalo, así como el aumento relativo de HIRM, sugieren que la contribución de hematites y/o goetita a la señal magnética de esta zona es la responsable de este comportamiento anómalo.

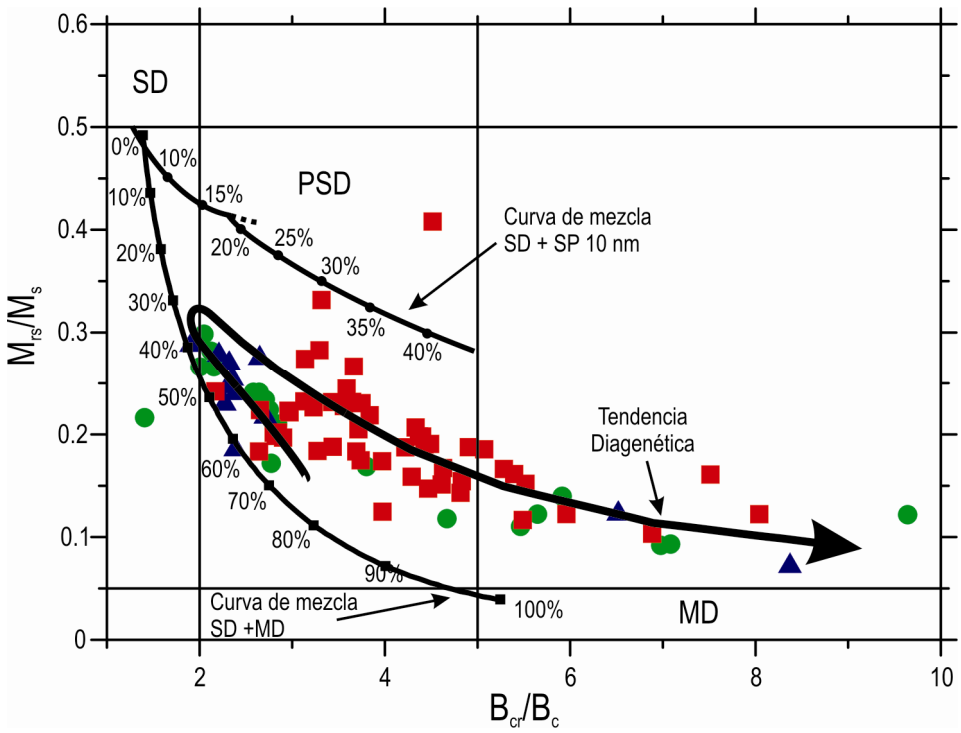


Figura 6.10. Localización de las muestras analizadas en un diagrama de Day. La mayoría de las muestras se encuentran dentro del campo PSD. Las curvas representadas se corresponden con el modelo de mezcla SD+SP 10 nm y SD+MD de Dunlop *et al.,* (2002a). La flecha representa la tendencia de cambio de tamaño con el progreso de la diagénesis.

Estos resultados se ven confirmados por los diagramas FORC (Roberts *et al.,* 2000)(Fig. 6.11), aunque únicamente las muestras de la parte superior de los testigos, de mayor intensidad, mostraron una relación señal/ruido suficiente para obtener un diagrama significativo con un factor de suavizado (SF) de 4.

Estas muestras presentan, con la excepción del testigo CGVIR-36, una distribución con los contornos interiores cerrados en torno a un núcleo de baja coercitividad ($\mu_0 H_c$ = 0-20 mT), aunque ligeramente mayor en el testigo CGVIR-13 (Fig. 6.11). En la mayoría de las muestras analizadas las líneas de contorno exteriores divergen hacia el origen, confirmando por tanto un tamaño medio de grano en el rango SD-PSD. El núcleo próximo al origen del diagrama correspondiente al CGVIR-36 y los contornos divergentes sugieren que la zona superior del testigo se caracteriza por una baja coercitividad y un tamaño medio

de grano en el rango MD. En el testigo CGVIR-13 no se observa la existencia de una contribución importante de minerales de alta coercitividad, a pesar del amplio rango de coercitividades que presenta (0->70 mT; Fig. 6.11).

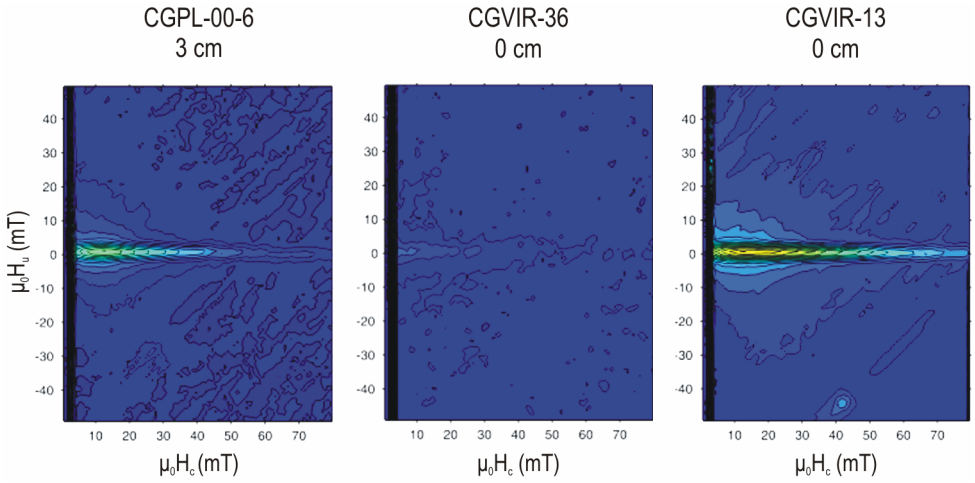


Figura 6.11. Diagramas FORC representativos de la zona A de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13.

Las relaciones interparamétricas ARM/IRM y SIRM/χ (Fig. 6.9) son otros indicadores ampliamente utilizados para obtener información cualitativa del estado de dominio del conjunto magnetomineralógico del sedimento (Thompson y Oldfield, 1986; Maher, 1988). El primero de ellos es especialmente sensible a las variaciones en la contribución de partículas ferrimagnéticas en el rango SD, dada la adquisición preferente de ARM en partículas de este tamaño (Banerjee *et al.*, 1981). Es por tanto un indicador útil de las variaciones de tamaño relacionadas con los procesos de reducción de los (oxihidr)óxidos magnéticos, debido a la disolución preferente de los minerales de menor tamaño como consecuencia de su mayor relación superficie/volumen (Snowball, 1993). El segundo cociente es asimismo un indicador de granulometría magnética, aunque su interpretación se puede ver comprometida en caso de una contribución no ferrimagnética a la χ elevada. Por otra parte, la existencia de niveles con valores máximos de este parámetro en torno a 25-30 kA/m, están frecuentemente relacionados con la presencia de cantidades significativas de greigita (Sagnotti y Winkler, 1999).

La variación con la profundidad de ambos indicadores es muy similar para los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 (Fig. 6.9), los cuales muestran una zonación caracterizada por la relativa estabilidad de estos parámetros en la zona A, con una ligera disminución de ARM/IRM en los primeros 25 cm del testigo CGPL-00-6. En la zona B se observa un incremento significativo, que alcanza su valor máximo en la parte media de este nivel, poniendo de manifiesto una disminución relativa del tamaño de grano magnético en esta zona. Por debajo de este máximo, todavía en la zona B se observa un descenso muy marcado, estabilizándose su valor en los primeros centímetros de la zona C. Los valores de esta zona son los más bajos de los testigos, evidenciando un aumento relativo de la granulometría magnética a estas profundidades.

En el testigo CGVIR-13 estos parámetros varían de forma significativamente distinta. La ARM/IRM presenta una tendencia general creciente con la profundidad (Fig. 6.9). Esta tendencia se rompe por debajo de 22 cm, dando lugar al mínimo observado a 28 cm. Desde los 68 cm y hasta el muro del testigo se observa nuevamente una disminución de este parámetro. La curva de SIRM/χ, sin embargo, se mantiene relativamente constante con la excepción del incremento subsuperficial hasta 6 cm y la disminución observada a muro del testigo (Fig. 6.9).

6.4.6.4. Interacción magnética

La relación de Wohlfarth (R) (Cisowski, 1981) sugiere la existencia de un grado de interacción magnética significativo en la zona A de los testigos (Fig. 6.9). Esta interacción disminuye notablemente en la zona B, alcanzando en su base un valor de 0.5, correspondiente al valor teórico de partículas magnéticas que no interactúan. Este valor se mantiene estable en la zona C hasta la base de los testigos.

Estos resultados por sí solos no permitirían identificar la existencia de cadenas de magnetosomas, ya que la interacción entre los dominios de una partícula MD, por ejemplo, podría tener el mismo efecto sobre el valor R. (Dunlop

y Özdemir, 1997). Sin embargo, la observación reciente de bacterias magnetotácticas vivas, así como de cadenas de magnetosomas intactas, en los sedimentos superficiales y subsuperficiales (< 5 cm) de la Ría de Vigo, apoya la interpretación biogénica de este parámetro (Fernández-Davila, *com. pers.*).

Sin embargo, los diagramas FORC presentan una distribución centrada en un valor de $\mu_0 H_u$=0 (Fig. 6.11). Este resultado sugiere que no existe una interacción magnética significativa. La existencia de estas cadenas intactas de magnetosomas bacterianos (Fig. 6.6d) es contradictoria con este resultado. La explicación más probable, como se deriva así mismo del coeficiente R (Fig. 6.9), es que esta fuente de minerales magnéticos sea secundaria, con un efecto más significativo, aunque de poca magnitud, sobre los parámetros de remanencia.

6.5. DISCUSIÓN

6.5.1. Origen de las variaciones observadas

Se han considerado cuatro fuentes potenciales para explicar las variaciones observadas en las propiedades magnéticas de los sedimentos recientes de la Ría de Vigo. Estas fuentes están relacionadas con: a) cambios en la cantidad y/o composición de los aportes detríticos, b) generación bacteriana de magnetita o greigita biogénica, c) disolución y/o neoformación de minerales de Fe magnéticos como consecuencia de los procesos diagenéticos tempranos y d) posibles efectos antrópicos en este medio. Estos cuatro factores condicionan la composición del conjunto magnetomineralógico y su evolución posterior durante el enterramiento. (Thompson y Oldfield, 1986; Verosub y Roberts, 1995; Dekkers, 1997).

6.5.1.1. Influencia detrítica

La existencia de una componente detrítica de óxidos y oxihidróxidos de Fe ha sido puesta de manifiesto mediante la observación frecuente al SEM de óxidos de Fe y Ti con morfologías típicamente detríticas (Figs. 6.5a y 6.5b) y composición generalmente ilmenohematítica. Estos minerales constituyen una parte significativa de los minerales accesorios de los granitos y rocas metamórficas de la cuenca de drenaje asociada a la Ría de Vigo (IGME, 1981), por lo que su alteración constituye el origen más probable de estos constituyentes del sedimento.

Tanto el Al como el Ti se emplean habitualmente como indicadores de aporte terrígeno al sedimento debido a su carácter conservativo durante los procesos de alteración continental (Canfield, 1997) y diagenéticos (Thomson *et al.*, 1998). Los elevados y positivos coeficientes de correlación de estos elementos con las propiedades magnéticas (Tabla 6.3) apuntan a la existencia de una contribución terrígena significativa a los sedimentos de los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36. Por otra parte, dado que la correlación negativa con el TOC y el TS (Tabla 6.3) es así mismo significativa en estos testigos es necesario considerar que estos coeficientes pueden tener un significado real o bien tratarse de una relación casual debida a la influencia en el mismo sentido de los procesos diagenéticos tempranos y los detríticos. El testigo CGVIR-13, finalmente, no parece estar influenciado por las variaciones detríticas.

Tabla 6.3. Coeficientes de correlación (r, $p < 0.05$) entre las propiedades magnéticas dependientes de la concentración y los parámetros texturales y composicionales de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13

		χ	ARM	SIRM	LIRM	MIRM	HIRM
CGPL-00-6	Arena	**-0.55**	**-0.54**	**-0.55**	**-0.54**	**-0.62**	**-0.61**
	Limo	-0.13	-0.19	-0.16	-0.16	-0.15	-0.18
	Arcilla	0.33	0.39	0.35	0.35	0.37	0.38
	$CaCO_3$	-0.42	-0.42	-0.42	-0.42	**-0.55**	**-0.55**
	TOC	0.24	0.17	0.20	0.20	0.11	0.02
	Al_2O_3	**0.55**	**0.57**	**0.57**	**0.56**	**0.70**	**0.73**
	TiO_2	**0.62**	**0.62**	**0.62**	**0.62**	**0.66**	**0.68**
	Fe_2O_3	**0.75**	**0.76**	**0.76**	**0.75**	**0.81**	**0.82**
	Mn	0.50	0.53	0.52	0.51	**0.67**	**0.70**
	TS	**-0.56**	**-0.55**	**-0.56**	**-0.57**	-0.46	-0.44
	Ba_d	-0.27	-0.21	-0.23	-0.24	-0.21	-0.12
CGVIR-36	Arena	-0.11	-0.15	-0.15	-0.15	-0.20	-0.35
	Limo	-0.25	-0.34	-0.33	-0.33	-0.43	-0.50
	Arcilla	0.30	0.43	0.42	0.41	0.54	**0.69**
	$CaCO_3$	-0.51	-0.57	-0.56	-0.55	**-0.62**	-0.50
	TOC	**-0.69**	**-0.70**	**-0.72**	**-0.72**	**-0.68**	-0.54
	Al_2O_3	**0.63**	**0.71**	**0.70**	**0.70**	**0.80**	**0.80**
	TiO_2	**0.76**	**0.81**	**0.81**	**0.81**	**0.88**	**0.75**
	Fe_2O_3	**0.85**	**0.88**	**0.88**	**0.88**	**0.92**	**0.69**
	Mn	**0.76**	**0.86**	**0.85**	**0.84**	**0.94**	**0.85**
	TS	**-0.92**	**-0.86**	**-0.89**	**-0.89**	**-0.88**	-0.45
	Ba_d	**0.78**	**0.77**	**0.79**	**0.79**	**0.71**	0.46
CGVIR-13	Arena	0.26	0.33	0.22	0.24	0.05	-0.28
	Limo	-0.35	-0.53	-0.40	-0.42	-0.27	0.32
	Arcilla	0.38	0.48	0.46	0.46	0.42	0.08
	$CaCO_3$	-0.25	-0.37	-0.26	-0.28	-0.09	0.26
	TOC	-0.39	-0.31	-0.31	-0.30	-0.34	-0.44
	Al_2O_3	0.41	0.41	0.36	0.36	0.33	0.18
	TiO_2	0.50	0.58	0.50	0.51	0.40	-0.05
	Fe_2O_3	**0.69**	**0.82**	**0.76**	**0.77**	0.66	0.01
	Mn	0.32	0.56	0.44	0.46	0.34	-0.31
	TS	**-0.82**	**-0.86**	**-0.87**	**-0.86**	**-0.86**	-0.43
	Ba_d	0.27	0.20	0.23	0.22	0.30	0.48

La gran similitud entre los perfiles de variación de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración sin normalizar y las curvas resultantes de su normalización al contenido en Ti (Fig. 6.12) pone de manifiesto que los cambios registrados con la profundidad son de origen fundamentalmente no detrítico.

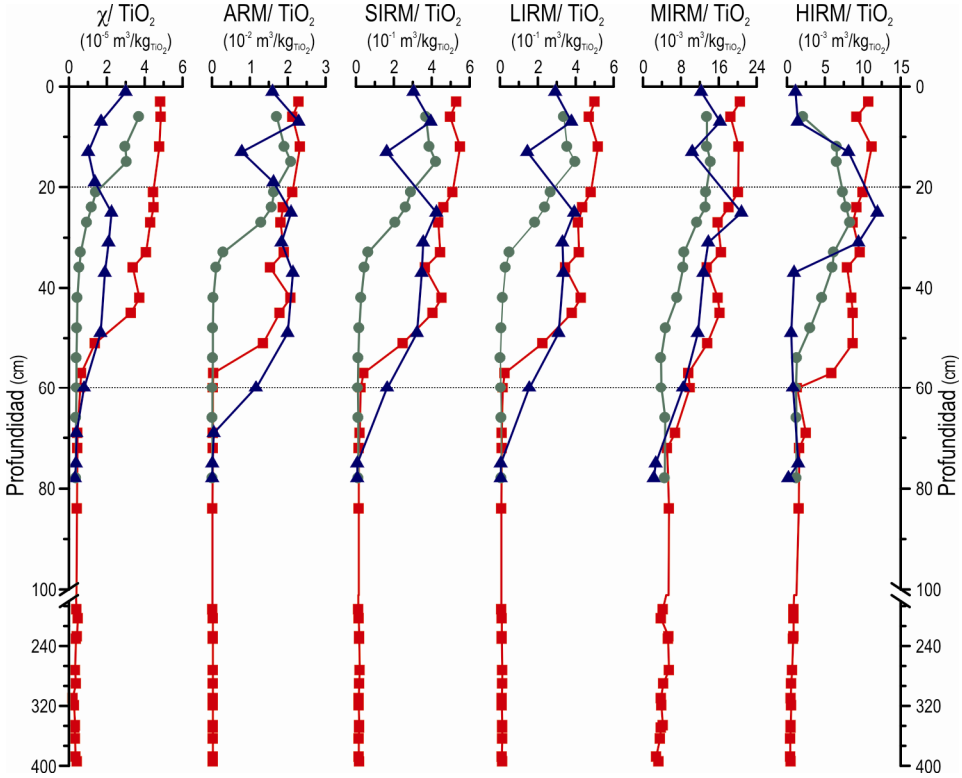


Figura 6.12. Perfil de variación con la profundidad de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración de los testigos CGPL-00-6 (a), CGVIR-36 (b) y CGVIR-13 (c) normalizadas al contenido en Ti, representativo de la variación detrítica. La escala de profundidad del testigo CGPL-00-6 (a) está dividida en un tramo principal de 0-100 cm, y uno secundario de 180-400 cm para facilitar su comparación con los testigos CGVIR-36 y CGVIR-13.

6.5.1.2. Influencia biogénica

La interacción magnética observada en la zona A de los testigos está probablemente determinada por la existencia de cadenas de magnetosomas en esta zona (Fig. 6.6d). La presencia de magnetobacterias productoras de magnetita en sedimentos marinos ha sido ampliamente demostrada (Blakemore, 1975; Stolz

et al., 1986; Petersen *et al.,* 1986; Vali y Kirschvink, 1989; Stolz *et al.,* 1990). Sin embargo, los valores de R obtenidos en esta zona A (Fig. 6.9) son ligeramente superiores a los encontrados habitualmente en zonas dominadas por magnetita biogénica (<0.3). La disolución de estos magnetosomas durante el enterramiento en la zona A, situada por debajo del límite redox del Fe (ver explicación posterior), así como la dilución de estos minerales con las partículas magnéticas detríticas y autigénicas explicaría este resultado, además de la homogenización del sedimento provocada por la bioturbación. Por otra parte también es posible la neoformación bacteriana de greigita (Mann *et al.,* 1990; Bazylinski *et al.,* 1993), aunque su identificación es menos frecuente. El efecto que los magnetosomas de greigita tendrían sobre el valor de R es desconocido, pero dado que la magnetización de la greigita es aproximadamente cuatro veces inferior a la de la magnetita (Hoffmann, 1992), es previsible que sea menor, lo que justificaría los valores relativamente altos observados. A pesar de ello, Roberts *et al.*, (2000) han puesto de manifiesto que la presencia de framboides de greigita, cuyos cristales individuales se encuentran en estrecho contacto, ejerce efectos significativos sobre la interacción magnética medida en FORCs. Este tipo de framboides se pueden formar en sedimentos con un elevado contenido en TOC (Roberts *et al.,* 1999), como el que presentan los sedimentos de la Ría de Vigo, en los que se produce una piritización limitada o el Fe presenta una elevada actividad (Berner, 1984; Kao *et al.,* 2004).

La contribución de la interacción entre los dominios de una partícula MD no se ha considerado responsable de este valor de R. De ser así debería observarse una disminución de este valor a medida que progresa la disolución de las partículas SD, no existiendo tal fenómeno.

Los diagramas FORC (Fig. 6.11), por el contrario, no muestran signos de la existencia de una interacción magnética significativa. Esto puede estar causado por la contribución diferencial de la greigita y la magnetita a la magnetización de un ciclo de histéresis, mucho mayor en esta última. De este modo, el efecto de interacción debido a la greigita se ve minimizado por la mayor señal correspondiente a la magnetita, sin interacción. Sin embargo, las M_{rs} de ambos

minerales son del mismo orden (Peters y Dekkers, 2003), lo que permite apreciar este efecto en el factor R, basado en remanencias.

6.5.1.3. Señal diagenética

La correlación existente entre la χ, SIRM, ARM, LIRM, MIRM y HIRM (Tabla 6.3) con el TOC y TS, así como con el cambio magnetomineralógico (aumento de B_{cr}, disminución de $S_{-0.3T}$) y de tamaño de grano magnético (ARM/IRM, SIRM/χ) en los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 sugiere un control importante de los procesos diagenéticos tempranos sobre las variaciones observadas en las propiedades magnéticas. Este patrón de covariación ha sido descrito e interpretado de la misma forma en numerosos ambientes de características similares (Karlin y Levi, 1983; Karlin y Levi, 1985; Karlin, 1990a; Leslie *et al.*, 1990b; Dekkers *et al.*, 1994; Vigliotti, 1997; Roberts *et al.*, 1999).

6.5.2. Zonación diagenética

6.5.2.1. Límite redox del Mn y Fe

Los perfiles de Fe y Mn con la profundidad (Fig. 6.4) no han permitido identificar de forma clara la localización de los límites redox para estos elementos. Sin embargo, es posible establecer la posición aproximada del límite redox del Fe considerando el cambio de color del sedimento característico de esta transición (Lyle, 1983). Los ambientes óxicos se caracterizan por un tono marrón rojizo, mientras que los subóxicos muestran tonalidades gris verdosas. Este límite es generalmente muy somero, situándose típicamente a unos pocos mm de la superficie del sedimento, de tal modo que su detección a partir de los datos geoquímicos no ha sido posible dada la baja resolución del muestreo.

Zona A

La disolución diagenética de los minerales magnéticos detríticos identificados al SEM, con evidentes huellas de disolución (Figs. 6.5a y 6.5b), es el principal proceso responsable de la disminución observada en los parámetros magnéticos dependientes de la concentración en esta zona. Basándose en la secuencia diagenética elaborada por Froelich *et al.,* (1979) así como en la situación de la zona A bajo el límite redox del Fe y el Mn y en la existencia de sulfuros de Fe confinados a microambientes reductores, se ha considerado que esta disolución de minerales magnéticos se debe principalmente a la reducción disimilatoria de los minerales de Fe por acción bacteriana. La existencia en esta zona de piritas y greigitas framboidales (Fig. 6.5c) distribuidas preferentemente en el interior de microambientes bioclásticos ricos en TOC se explica considerando dos factores, la generación de HS^- y el aporte de Fe^{2+}. La intensa oxidación local de la materia orgánica existente en el microambiente propicia que se alcance rápidamente el estado de sulfato-reducción, generando así cantidades importantes de HS^- a partir del SO_4^{2-} del agua marina intersticial. Este incremento local de HS^- da lugar a la precipitación de los sulfuros de Fe framboidales observados. Por otro lado, no es probable que exista suficiente Fe reactivo en el interior de estos microambientes para generar estas precipitaciones masivas de sulfuros de Fe. Es necesario, por tanto, considerar otros procesos de aporte de Fe para su formación. El mecanismo más probable consiste en la difusión del Fe^{2+} liberado durante la reducción disimilatoria de los (oxihidr)óxidos de Fe existentes en este nivel subóxico hacia el interior de estos microambientes.

Sin embargo, la interpretación del perfil de Fe/χ ligeramente creciente con la profundidad (Fig. 6.9) en los términos de disolución diagenética propuestos por Funk *et al.,* (2004) no indica una disolución significativa de los (oxihidr)óxidos magnéticos. La relación propuesta por este autor es un indicador muy sensible de los procesos de reducción de los (oxihidr)óxidos magnéticos durante la diagénesis temprana. Los incrementos de este parámetro se interpretan como una disolución de minerales magnéticos en la que el Fe liberado no sufre ningún proceso de

relocalización, si no que cambia de fase in situ a un mineral paramagnético, típicamente la pirita en ambientes marinos (Berner, 1970; Canfield y Berner, 1987). La presencia en este nivel de sulfuros de Fe principalmente confinados a los microambientes descarta una transformación masiva en este nivel a estos minerales. De este modo, la mayor parte del Fe^{2+} liberado en la zona A difunde hacia capas superiores, donde precipita en presencia de oxígeno, dando lugar a la capa marrón-rojiza observada en la superficie del sedimento. Por otra parte, la observación de greigita (Fig. 6.5d) en muestras de esta zona sugiere que una parte significativa de estos sulfuros de Fe son ferrimagnéticos. Considerando este hecho, así como la relocalización del Fe^{2+} por difusión, se explicaría la ausencia de un incremento significativo en los valores observados en la relación Fe/χ en esta zona sometida a una disolución moderada de (oxihidr)óxidos de Fe.

La mayor tasa de disolución de los minerales de menor tamaño como consecuencia de su elevada relación superficie/volumen provoca asimismo un aumento relativo del tamaño medio del conjunto magnetomineralógico en los ambientes reductotes (Karlin y Levi, 1983; Karlin y Levi, 1985). La ligera disminución de la relación ARM/IRM en los primeros 25 cm de la zona A del testigo CGPL-00-6 (Fig. 6.9) es consistente con este aumento de tamaño como consecuencia de la disolución subóxica de los minerales magnéticos en esta zona. Esta tendencia se invierte por debajo de este punto, alcanzando la ARM/IRM su valor máximo en la zona B, situada por debajo. Esta disminución del tamaño de partícula magnética a medida que las condiciones se vuelven más reductoras es contraria a lo esperado y refleja, por tanto, la existencia de procesos adicionales que influyen en el tamaño de grano.

Zona B

El aumento con la profundidad del S en fase sólida (Fig. 6.4) sugiere un incremento en la importancia de los procesos de sulfato-reducción en esta zona. Esta interpretación se ve apoyada por la observación frecuente de sulfuros de Fe en este nivel, no solamente asociados a microambientes (Fig. 6.5e), y por la existencia en la parte superior/media de un pico de Ba_d (Fig. 6.4). Este

enriquecimiento se ha interpretado como debido a la precipitación autigénica de barita ($BaSO_4$) debido a la difusión hacia esta zona más rica en SO_4^{2-} del Ba^{2+} liberado durante la disolución de este mineral en zonas inferiores subsaturadas en SO_4^{2-} (Kasten y Jorgensen, 2000). La disolución reductiva de los (oxihidr)óxidos magnéticos en presencia de HS^- generado durante estos procesos da lugar al pronunciado descenso de la χ, ARM y SIRM observado en esta zona (Fig. 6.7) (Canfield y Berner, 1987; Canfield *et al.,* 1992). En particular, el importante descenso de la LIRM en esta zona sugiere que la magnetita es el mineral magnético que más se ve afectado por estos procesos disolutivos. Canfield *et al.,* (1992) y Haese (2000), por el contrario, argumentan que la reducción de hematites es más favorable que la de magnetita en este tipo de ambientes. Sin embargo, este tipo de resultados son frecuentemente encontrados por numerosos autores, (Bloemendal *et al.,* 1993; Yamazaki *et al.,* 2003; Emiroglu *et al.,* 2004; Liu *et al.,* 2004). Poulton *et al.,* (2004) han demostrado que la magnetita es más reactiva que la hematites considerando el efecto de la competencia entre el HS^- y otros solutos disueltos durante la complejación superficial de estos minerales.

La disolución de magnetita y reprecipitación en forma de sulfuros de Fe se pone especialmente de manifiesto en el acusado incremento en este nivel de la relación Fe/χ (Fig. 6.9), como consecuencia de la transformación de los (oxihidr)óxidos ferromagnéticos en sulfuros paramagnéticos (Funk *et al.,* 2004).

El incremento en la coercitividad registrado en este nivel (Fig. 6.9), expresado en los parámetros dependientes de esta propiedad (B_{cr}, %HIRM, S-ratios), refleja un aumento en la contribución de hematites y/o goetita. Esto es consecuencia de la disolución en este ambiente sulfuroso de la magnetita todavía resistente a este nivel, confirmando la observación realizada previamente. El pequeño desfase entre el pico de B_{cr} (Fig. 6.4), más somero, y el de %HIRM (Fig. 6.7) está probablemente relacionado con la contribución añadida al primer parámetro del endurecimiento magnético asociado a la disminución del tamaño de grano magnético a este nivel.

Esta disminución del tamaño medio de las partículas magnéticas en la zona sulfídica no obedece al comportamiento típico observado en este tipo de ambientes. Algunos autores (Roberts *et al.,* 1999; Liu *et al.,* 2004) han atribuido el origen de esta señal a la presencia de greigita, cuyo comportamiento magnético es SD en un amplio rango de tamaños de grano (Snowball, 1991; Roberts, 1995). Las observaciones al SEM han confirmado la existencia de greigita en estos sedimentos. La elevada adquisición de ARM por parte de este mineral con comportamiento SD (Maher, 1988), explicaría los elevados valores de la relación ARM/IRM observados en este nivel (Fig. 6.9). Por otra parte, la relación SIRM/χ (Fig. 6.9) presenta un máximo en esta zona, con valores que superan los 25 kA/m. Estos picos están asociados frecuentemente a la presencia de greigita (Sagnotti y Winkler, 1999). De este modo, y considerando el enriquecimiento en S asociado a la disminución del tamaño de grano en la zona B (Fig. 6.13) se confirma la influencia de este mineral sobre estos parámetros independientes de la concentración.

A mayor profundidad, en la zona inferior de la zona B y en la zona C, el aumento en la concentración de HS^-, combinado con la disminución progresiva de Fe reactivo es la responsable del aumento del tamaño de grano magnético por debajo del pico de ARM/IRM. Bajo estas condiciones se favorece la formación de S^0, según el modelo de reacción descrito por Pyzik y Sommer (1981), Wensheng Yao y Millero (1996) y Poulton *et al.*, (2004). Este elemento se considera necesario para efectuar el paso final de transformación de greigita metaestable a pirita estable bajo estas condiciones (Sweeney y Kaplan, 1973; Benning *et al.,* 2000). De este modo, la greigita que alcanza este nivel se ve rápidamente transformada en pirita. El resultado de esta piritización de la greigita es un aumento del tamaño de grano como resultado de la mayor contribución relativa de los minerales MD detríticos resistentes a la disolución diagenética, principalmente (oxihidr)óxidos detríticos de alta coercitividad, hematites y/o goetita.

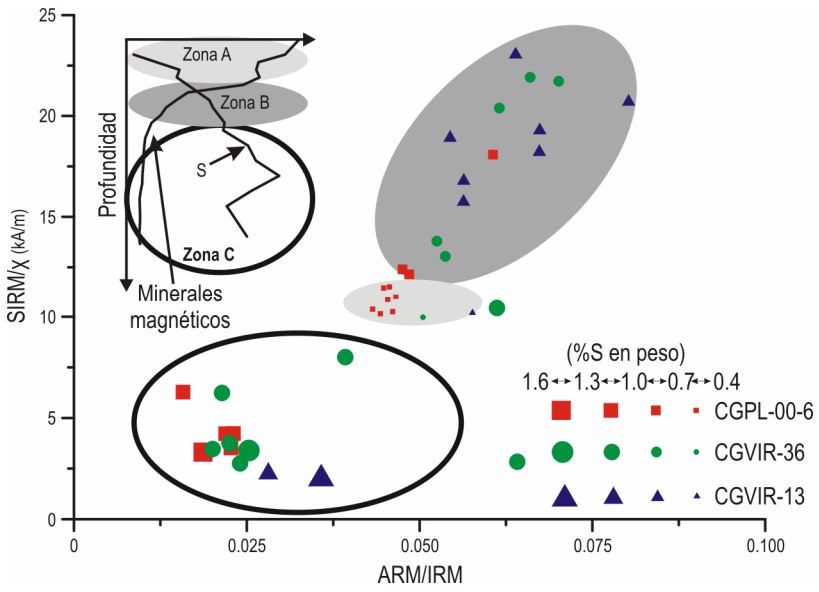


Figura 6.13. Relación entre los dos indicadores de tamaño de grano, SIRM/χ y ARM/IRM y el contenido en S de las muestras de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13. El tamaño de los símbolos es directamente proporcional al contenido en S. El inserto muestra un perfil genérico de variación con la profundidad de la concentración de minerales magnéticos y del contenido en S en la Ría de Vigo, en el que se muestran sombreadas las tres zonas definidas en este estudio.

Otros autores (Passier *et al.*, 2001; Garming *et al.*, 2005) atribuyen esta disminución a la fracturación de las titanomagnetitas durante la maghemitización que tiene lugar en estos ambientes como consecuencia de la difusión preferente del Fe^{2+} respecto al Fe^{3+} (Cornell y Schwertmann, 1996). Los sedimentos estudiados, sin embargo, no han mostrado señales de estos procesos en las observaciones al SEM. Además, dado que los valores máximos de la relación SIRM/χ son significativamente mayores que los recogidos por Peters y Dekkers (2003) para este mineral, la contribución de estos procesos a la disminución observada debe ser secundaria a la de la greigita.

Zona C

Los valores bajos y estables registrados a lo largo de esta zona reflejan la disolución prácticamente completa de los minerales magnéticos detríticos como resultado de los procesos diagenéticos de degradación de la materia orgánica. El

valor de fondo registrado en esta zona se debe probablemente a la contribución de minerales antiferromagnéticos resistentes a los procesos previos de disolución, así como a la probable existencia de magnetitas protegidas de la disolución diagenética como inclusiones en silicatos. Por otro lado, la existencia de cromitas en las rocas del entorno de la Ría de Vigo (Cuesta y Gallastegui, 2004) sugiere que una parte de este "magnetismo residual" está controlada por la existencia de estos minerales (Hounslow, 1996). Finalmente, la existencia por debajo de 200 cm de un incremento de MIRM/Ti (Fig. 6.12) asociado al comienzo de la zona de acumulación de gas mostrada en la figura 6.2, es probable que esté relacionado con los procesos de oxidación anaerobia del CH_4 (OAM) por parte del SO_4^{2-} (Niewohner *et al.,* 1998). El aporte de HCO_3^- y HS^- al agua intersticial durante la OAM favorece la precipitación de siderita ($FeCO_3$), que proporciona el Fe reactivo necesario para la autigénesis de greigita en presencia de HS^-. Este proceso ha sido propuesto por (Roberts y Weaver, 2005) como uno de los múltiples mecanismos de remagnetización debida a la neoformación de greigita en ambientes sedimentarios. Por tanto, el incremento en MIRM/Ti está probablemente ligado a la precipitación de greigita, cuya B_{cr} es coherente con una mayor contribución a la MIRM.

La disminución progresiva de B_{cr} en el CGPL-00-6 (Fig. 6.9) es uno de los rasgos más destacables de esta zona. Esta disminución está controlada principalmente por la disolución progresiva de los minerales antiferromagnéticos de alta coercitividad, como evidencia el descenso gradual del %HIRM. Sin embargo, la observación frecuente en esta zona de sulfuros de Fe en los espacios interlaminares de filosilicatos (Fig. 6.5f) pone de manifiesto la existencia de una autigénesis importante. Estos sulfuros presentan relaciones atómicas Fe/S elevadas, similares e incluso superiores a la de la greigita. El pequeño tamaño de estos sulfuros y su proximidad a las láminas de los silicatos impide una correcta cuantificación del Fe contenido en ellos. A pesar de ello, la precipitación de greigitas en filosilicatos ha sido descrita por otros autores (Canfield *et al.,* 1992; Jiang *et al.,* 2001; Roberts y Weaver, 2005). Por tanto, es razonable asumir que parte

de la disminución de la B_{cr} sea debida a este proceso, así como la disminución del %HIRM y el aumento de %MIRM y de %LIRM.

6.5.3. Ambiente geoquímico de depósito del sedimento. Relación C/S

En general, la relación TOC/TS de las muestras analizadas en los tres testigos se encuentra dentro del rango 2.8 ± 0.8 definido por Berner y Raiswell (1983) y Raiswell y Berner (1986) para sedimentos depositados bajo condiciones marinas normales (Fig. 6.14), entendiendo estas condiciones como las de una columna de agua óxica de salinidad típicamente oceánica y un sedimento siliciclástico de grano fino (Morse y Berner, 1995). Según estos resultados, no han existido condiciones euxínicas en las zonas de la Ría de Vigo analizadas, salvo quizá en el momento de depósito de la muestra correspondiente a 190 cm del testigo CGPL-00-6. Sin embargo, la detección a partir de esta profundidad de marcas correspondientes a la acumulación de gas, probablemente metano (CH_4) producto de la degradación diagenética sugiere que esta muestra se encuentra próxima a la zona de oxidación anaerobia del metano (OAM). Como resultado de esta oxidación se genera H_2S. Este mecanismo explicaría, por tanto, los valores anómalamente altos de S en esta muestra.

Por el contrario, las muestras correspondientes a la zona A de este mismo testigo presentan valores de S inferiores a los esperados. Hay que tener en cuenta que esta relación asume que el sedimento se encuentra en equilibrio en lo que se refiere a la degradación sulfato-reductora del TOC. La precipitación de sulfuros de Fe localizada en microambientes, así como la disolución moderada de los minerales magnéticos, sugieren que esta condición no se cumple en esta zona. Es posible, por tanto, estimar a grosso modo la contribución de los procesos de sulfato-reducción a la degradación del TOC en esta zona. La relación teórica de generación de S a partir del TOC establece que la generación de S debido a estos procesos es proporcional a la cantidad de C degradado (DTOC) en un factor 4/3

en peso (Ec. 6.8). Expresando esta relación en términos del TOC inicial (ITOC) y del C orgánico restante (TOC) se obtiene la ecuación 6.9.

$$TS = \frac{4}{3} DTOC \qquad \text{(ec. 6.8)}$$

$$TS = \frac{4}{3} ITOC - \frac{4}{3} TOC \qquad \text{(ec. 6.9)}$$

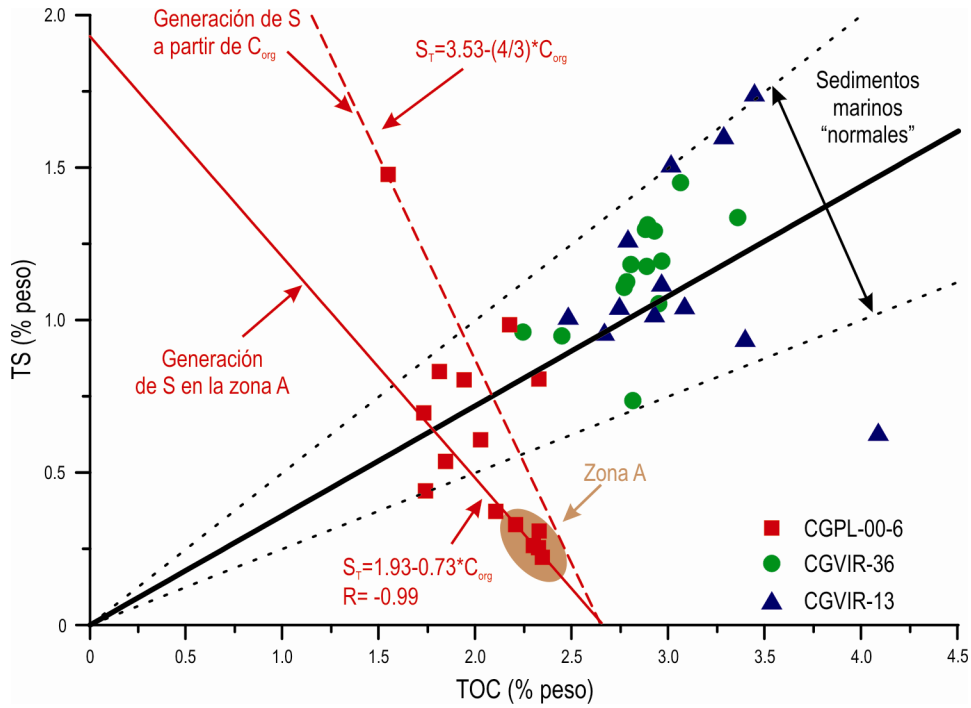


Figura 6.14. Clasificación del ambiente de formación de los sedimentos en función de la relación entre el contenido en TOC y TS de las muestras de los testigos CGPL-00-6, CGVIR-36 y CGVIR-13, según Berner (1970). El valor medio correspondiente a sedimentos "marinos normales" está representado por la línea central sólida (Berner y Raiswell, 1983; Raiswell y Berner, 1986). Las líneas de puntos delimitan el rango de valores que estos sedimentos pueden abarcar. La recta roja continua se corresponde con el ajuste entre ambos parámetros de las muestras de la zona A del testigo CGPL-00-6, indicativa de la transformación en S del TOC que no ha alcanzado el equilibrio diagenético en esta zona. La recta roja discontinua muestra la generación de S a partir de un valor inicial de TOC de 3.53%, correspondiente a la extrapolación del ajuste de las muestras de la zona A hasta un valor de TOC previo al comienzo de su transformación en S (TS=0%).

La pendiente de la recta de ajuste para la relación TOC/TS de las muestras de esta zona es de -0.73. Por tanto, la contribución de los procesos de sulfato-reducción a la degradación del TOC en esta zona es de aproximadamente un 55%. Hay que tener presente que esta estimación es un valor máximo, pues no tiene en cuenta la degradación del TOC previa al comienzo de los procesos de sulfato-reducción, como la que tiene lugar en la zona óxica del sedimento. Por otra parte, es necesario tener presente que en esta zona la sulfato-reducción ocurre de forma muy intensa pero muy localizada en el interior de microambientes. Además, estas zonas concentran una parte importante del TOC existente en el sedimento (cadáveres en descomposición, pellets fecales, etc.). Estas consideraciones justifican, por tanto, el escaso efecto de este nivel de sulfato-reducción sobre las propiedades magnéticas de la zona A.

Por otra parte, la existencia de greigita en la zona A y B de los testigos es coherente con los resultados de Kao *et al.*, (2004), que sitúan a las muestras con greigita por debajo de la relación de sedimentos marinos normales (línea central, Fig. 6.14).

6.5.4. Tiempos de vida media de magnetita

Considerando lo expuesto en los apartados anteriores, y asumiendo que la magnetita domina la señal de concentración de minerales magnéticos en las zonas A y B, y que su aporte no ha sufrido grandes variaciones en el intervalo de tiempo representado en estos sedimentos, es posible calcular el tiempo de vida medio de este mineral bajo estas condiciones reductoras. Así, considerando la χ del testigo CGPL-00-6, este periodo es de 860 años. Si consideramos la SIRM y la ARM este valor aumenta a 900 y 924 años, respectivamente. Para el testigo CGVIR-36, tomando como nivel inicial el pico máximo a 15 cm, estos tiempos son de 17 (χ), 33 (SIRM) y 39 (ARM) años. Estos tiempos de vida media son coherentes con los estimados por Canfield y Berner (1987) en sedimentos de similar naturaleza. El aumento observado en este valor en los parámetros de remanencia, especialmente la ARM, está relacionado con la disminución del tamaño de grano

asociada a la greigita, y por tanto estas estimaciones deben considerarse como valores máximos.

Es razonable considerar que las diferencias entre los periodos de vida media de ambos testigos estén relacionadas con la proximidad del CGPL-00-6 a la boca sur de la Ría de Vigo, caracterizada por unas condiciones hidrodinámicas más energéticas.

6.5.5. Comportamiento anómalo del VIR-13

La evolución con la profundidad de las propiedades magnéticas de los testigos CGPL-00-6 y CGVIR-36 sigue un patrón diagenético muy consistente. Este comportamiento no es exclusivo de la Ría de Vigo, si no que ha sido descrito con una gran similitud en la adyacente Ría de Pontevedra (Capítulo **5**) y la Ría de Arousa (Emiroglu *et al.*, 2004), ambas situadas al N del área de estudio. Sin embargo, el testigo CGVIR-13 presenta una variación sin relación aparente con este patrón diagenético característico de los sedimentos de las Rías Baixas gallegas (Fig. 6.7, 6.9), a pesar de contar con una presencia importante de sulfuros de Fe (Figs. 6.5c-6.5f y 6.6a-6.6c). Esta variación tampoco guarda una relación clara con los indicadores detríticos (Ti; Fig. 6.4) o biogénicos (R; Fig. 6.9). El análisis de detalle al SEM de los sulfuros de Fe de este testigo ha revelado la existencia frecuente de signos de oxidación (Figs. 6.6a-6.6c). La localización de las zonas alteradas en el exterior de estos sulfuros, con disposición en forma de capas rodeando los framboides o como recubrimientos sobre los cristales individuales (Figs. 6.6a-6.6c) pone de manifiesto el origen posterior a la precipitación de los sulfuros de estos procesos oxidativos. Estos óxidos están probablemente formados por (oxihidr)óxidos de Fe amorfos, aunque es posible formar hematites microcristalina (Wilson y Roberts, 1999) e incluso magnetita (Suk *et al.*, 1990). A pesar de ello, el elevado contenido en TOC de este testigo sugiere la existencia de un ambiente reductor intenso, no compatible con la persistencia a largo plazo de estos (oxihidr)óxidos. La existencia de sulfuros de Fe no alterados en las proximidades de estos (oxihidr)óxidos, así como su disposición epitaxial sobre

estos en algunos casos, aportan evidencias sobre una segunda fase de precipitación de sulfuros, posterior a la oxidación. Esta alternancia de condiciones oxidantes y reductoras es compatible con la preservación de la greigita observada en estos sedimentos. Este mineral, en combinación con los (oxihidr)óxidos detríticos y los resultantes de la oxidación de los sulfuros magnéticos explicarían los elevados valores de las propiedades magnéticas de este testigo, superiores a lo esperado según el patrón diagenético comentado anteriormente. Finalmente, la estabilidad de los parámetros magnéticos independientes de la concentración en este testigo (Fig. 6.9) pone de manifiesto que estos procesos o bien han sido constantes durante el periodo temporal representado en este testigo, o que el proceso que ha dado lugar a estos cambios ha sido el mismo. La proximidad de este punto de muestreo a un importante y reciente (< 20 años) relleno (Fig. 6.1), así como la intensa actividad portuaria en esta zona podría estar relacionada con los valores anómalos observados en este testigo. El aporte elevado de material terrestre durante el período de construcción del relleno, así como la turbulencia ocasionada por barcos de gran tonelaje, podría removilizar frecuentemente el fondo oxigenándolo y dando lugar a los cambios observados. La variabilidad textural de este testigo (Fig. 6.4), así como la observación al SEM de distribuciones granulométricas muy heterométricas, poco coherentes con el régimen hidrodinámico característico de la zona fangosa central de la ría, (Fig. 6.5e) apoyan esta hipótesis.

Por último, el descenso observado en la base del testigo presenta las características típicamente diagenéticas descritas anteriormente para los otros dos testigos estudiados en la ría.

6.5.6. Modelo diagenético de la Ría de Vigo

La zonación presentada en los apartados anteriores permite elaborar un modelo conceptual de evolución diagenética natural (Fig. 6.15) en los sedimentos de la Ría de Vigo en particular, y de las Rías Baixas gallegas en general.

Este modelo se caracteriza por el desarrollo de condiciones subóxicas en un intervalo subsuperficial de escala centimétrica-decimétrica. La reducción disimilatoria de los óxidos de Fe dominaría este nivel, con un efecto moderado sobre las propiedades magnéticas. Por debajo se alcanzan condiciones sulfato-reductoras, cuya consecuencia es la drástica disminución de la concentración de minerales magnéticos y la precipitación ubicua de sulfuros de Fe. En la zona de transición entre los sedimentos anóxicos sulfídicos y la zona sulfato-reductora, la OAM da lugar a la precipitación local de siderita. La reacción de este mineral con el H_2S fruto de esta oxidación da lugar a la neoformación de greigita, con el consiguiente aumento de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración.

6.6. CONCLUSIONES

El análisis conjunto de las propiedades magnéticas y la composición química y mineralógica de detalle del sedimento ha permitido conocer la evolución diagenética temprana de los sedimentos de la Ría de Vigo.

Los procesos de reducción disimilatoria de los (oxihidr)óxidos de Fe detríticos y biogénicos y su disolución en presencia de HS^- son los procesos dominantes en las zonas A y B de los sedimentos, respectivamente. Estos procesos son los principales factores que controlan la evolución vertical de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración.

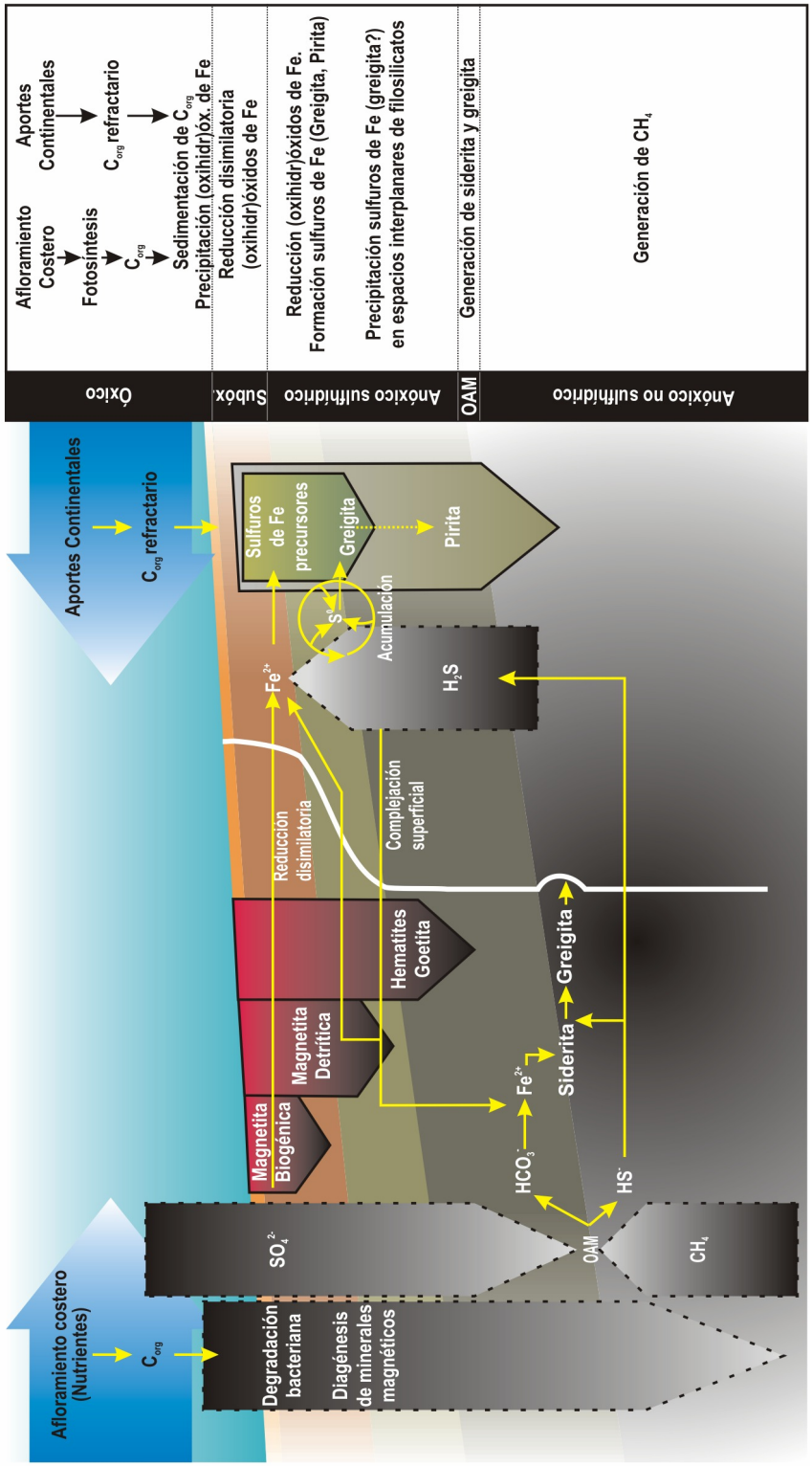


Figura 6.15. Modelo conceptual que resume las principales características de la evolución diagenética temprana natural de la Ría de Vigo en particular y de las Rías Baixas en general. Los diferentes niveles redox presentan características magnéticas diferenciadoras, las cuales permiten una identificación sensible, rápida y de bajo coste de los mismos.

La contribución magnética de la greigita es más importante en la evolución de los parámetros magnéticos independientes de la concentración. Su efecto más evidente es una disminución del tamaño de grano magnético en la zona B. Este mineral es probablemente el responsable de las variaciones observadas en la zona C. Su precipitación a partir del Fe de filosilicatos detríticos es el mecanismo más probable que explica la disminución gradual de coercitividad observada en esta zona. Finalmente, la precipitación de este mineral a partir de siderita generada en la zona de OAM por debajo de 190 cm explicaría el incremento de MIRM/Ti.

Las propiedades magnéticas han permitido identificar y localizar una zona sometida a una intensa presión antrópica, localizada en las proximidades de un relleno portuario. Como consecuencia de esta influencia se produce la ruptura del patrón diagenético natural de la ría.

El presente estudio complementa los resultados obtenidos en las adyacentes rías de Pontevedra (Capítulo 5) y Arousa (Emiroglu *et al.*, 2004), proporcionando una visión más detallada, en especial de las variaciones mineralógicas, granulométricas y geoquímicas, de la zonación diagenética vertical de las Rías Baixas de Galicia. Es posible, por tanto, considerar que este patrón diagenético es una característica general de los sedimentos de las Rías Baixas. Esta conclusión es de gran importancia para el desarrollo de un modelo de facies características de un ambiente de ría, distinguiéndolas así de la consideración de estuarios, como se han clasificado tradicionalmente.

Influencia Climática en la Señal Magnética y Geoquímica Registrada en Sedimentos Holocenos de la Plataforma Continental Gallega.

Señal Detrítica y Diagénesis Progresiva

Capítulo 7

RESUMEN

El análisis conjunto de los datos sedimentológicos, magnéticos y geoquímicos de seis testigos sedimentarios de la plataforma continental gallega (NW de la Península Ibérica) ha permitido el estudio de la evolución de estos sedimentos desde el Pleistoceno superior hasta el Holoceno. Se han identificado cuatro unidades sedimentarias de características bien definidas durante este período. Estas unidades son representativas de la transición entre ambientes fluviales (unidad D, compuesta por arenas y gravas no carbonatadas) y costeros subaéreos (unidad C, compuesta por arenas glauconíticas finas a medias y bien seleccionadas) desarrollados durante y/o antes del Último Máximo Glacial, hacia ambientes submarinos transgresivos de plataforma (Unidad B, arenas y gravas bioclásticas con una matriz de arenas finas) y ambientes marinos de baja energía correspondientes a la estabilización del nivel del mar en el Holoceno medio (Unidad A, compuesta por fangos glauconíticos). Esta interpretación está apoyada por el modelo cronoestratigráfico de estos sedimentos obtenido a partir de dataciones de radiocarbono y por la composición, sedimentología y distribución geográfica de las unidades citadas.

Las propiedades magnéticas dependientes de la concentración de estos sedimentos mostraron hasta tres picos de amplitud decreciente con la profanidad en la unidad superior A. La buena correlación obtenida entre estas propiedades y el contenido en Ti sugiere un importante control detrítico sobre la señal observada. El modelo de edad de estos testigos ha permitido la correlación de estos picos con tres períodos climáticos descritos para el Holoceno superior; el Período Cálido Medieval (MWP), el Período Cálido Romano (RWP) y probablemente la transición Subboreal/Subatlática (SST). Los dos picos superiores son posiblemente el resultado de la combinación de una mayor erosión debida a la deforestación ocasionada por las actividades humanas y una mayor escorrentía continental durante estos períodos cálidos. El pico más inferior está relacionado probablemente con la mayor inestabilidad climática asociada a la transición SST. Los niveles de baja concentración de minerales magnéticos, sin embargo, muestran un incremento de los parámetros relacionados con la coercitividad, así como un aumento del tamaño de grano magnético del conjunto magnetomineralógico, especialmente evidente bajo el pico más inferior. Esto se interpreta generalmente como el resultado de la disolución reductiva de los minerales magnéticos durante los proceso diagenéticos redoxomórficos. Las observaciones al SEM de sulfuros de Fe, generalmente confinados a microambientes, han demostrado positivamente la existencia de estos procesos diagenéticos en los testigos estudiados. La disminución con la profundidad de la amplitud de los picos observados y el perfil exponencial decreciente de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración sugiere que los procesos diagenéticos tempranos han sido progresivos durante el período temporal representado por la unidad A, destruyendo eventualmente cualquier señal magnética detrítica por debajo de una determinada profundidad umbral.

Las propiedades magnéticas han demostrado su utilidad para detectar señales climáticas de baja amplitud durante los últimos cuatro milenios. Sin embargo, la disolución progresiva de la señal detrítica durante los procesos diagenéticos tempranos ha eliminado el registro climático a mayores profundidades, impidiendo una reconstrucción paleoclimática basada en la señal magnética de estos sedimentos en períodos anteriores.

ABSTRACT

Integrated analysis of sedimentological, magnetic and geochemical data of six sedimentary cores from the Galician continental shelf (NW Iberian Peninsula) has allowed the study of the evolution of these sediments during the upper Pleistocene to Holocene. Four contrasting sedimentary units have been identified during this period, representative of the transition from fluvial (unit D, composed of non-carbonatic gravely sands) and coastal subaerial environments (unit C, composed of glauconitic well sorted fine to medium sands) developed during and/ or before the Last Glacial Maximum to submarine shelf transgressive sands (unit B, composed of gravely bioclastic sands with a fine sand matrix) and muddy marine sediments deposited under low energy conditions since the stabilization of the sea level in the middle Holocene (unit A, glauconitic muds). This interpretation is supported by the radiocarbon based chronology of these sediments and the composition, sedimentology and geographical distribution of the cited units.

The concentration-dependent magnetic properties of these sediments exhibit up to 3 peaks of decreasing amplitude with depth in the uppermost unit A. The good correlation obtained between the concentration-dependent magnetic properties and Ti concentrations suggests a detrital origin of the observed signal. The age model of these cores has allowed the correlation of the observed peaks to three well-known climatic events occurred during the Holocene; the Medieval Warm Period (MWP), the Roman Warm Period (RWP) and probably the Subboreal/Subatlantic transition (SST). The two uppermost peaks are very likely the result of the interplay between greater erosion due to the deforestation driven by human activities and an enhanced continental runoff. The lowermost peak is probably related to the greater climatic instability associated with the SST. Low concentration levels, however, show an increase in coercivity related parameters as well as a coarsening of the magnetic mineral assemblage, especially evident below the lowermost peak. This is usually interpreted as the result of reductive dissolution of magnetic minerals during suboxic/anoxic diagenesis. SEM analyses have provided a positive identification of early diagenetic processes throughout these cores, as evidenced by the observation of iron sulfides, usually confined to microenvironments. The decreasing amplitude of the observed peaks and the exponentially decreasing shape of the concentration-dependent magnetic parameters suggest that early diagenesis has been progressing through time, eventually destroying any detrital magnetic signal below a certain depth threshold.

Magnetic properties have proven useful for detecting low amplitude climatic signatures during the last four millennia. However, progressive early diagenetic dissolution of this detrital signal has completely erased the climatic record below a certain depth threshold, not allowing further paleoclimatic reconstructions based on the magnetic signal of the sediments.

Capítulo 7

Influencia climática en la señal magnética y geoquímica registrada en sedimentos holocenos de la plataforma continental gallega.

Señal detrítica y diagénesis progresiva

7.1. INTRODUCCIÓN

La evolución de las plataformas continentales de los márgenes pasivos está controlada principalmente por el efecto combinado de las variaciones eustáticas y por el aporte sedimentario. En las plataformas siliciclásticas, la erosión continental es la fuente principal de sedimentos, aunque puede existir una contribución importante de sedimentos relictos y/o palimpsestos como resultado del reciclaje de los depósitos sedimentarios durante sucesivos ciclos eustáticos.

La Transgresión Flandriense, desarrollada durante el hemiciclo eustático más reciente, tuvo lugar desde el Último Máximo Glacial (LGM, *ca.* 18.000 a. BP).

El nivel del mar ascendió rápidamente desde unos 120 m por debajo de su cota actual hasta estabilizarse en torno a su nivel presente hace unos 6.000 años (Fairbanks, 1989; Bard *et al.*, 1996). La reconstrucción precisa de este ascenso eustático, y su relación con la evolución sedimentaria reciente, es útil para una mejor comprensión de la dinámica transgresiva de estos ambientes.

Por otra parte, las oscilaciones climáticas de escala milenaria (oceánicas) y secular-decadal (atmosféricas), así como la influencia tectónica local y la producción sedimentaria *in situ* (principalmente de origen biogénico, aunque de escasa importancia en latitudes medias y altas), dan lugar a una modulación secundaria de las características de estos sedimentos. El estudio de esta firma paleoambiental permite alcanzar una mejor comprensión de los fenómenos climáticos de alta frecuencia acontecidos durante el Holoceno. La similitud entre la época actual y estos eventos, en comparación con otros más antiguos y de características radicalmente distintas, como las épocas glaciares, facilita la integración de estos datos en los modelos predictivos que tratan de explicar la tendencia actual de calentamiento global, así como de discriminar la contribución antropogénica al mismo. Por otra parte, el conocimiento preciso de los fenómenos paleoambientales naturales es un requisito imprescindible para identificar y cuantificar la responsabilidad antropogénica sobre los cambios climáticos de la era industrial.

El potencial de preservación de esta señal paleoambiental en los sedimentos va a depender en gran medida de su evolución diagenética temprana, la cual, a su vez, es función del balance establecido entre el aporte de materia orgánica al sedimento, su oxidación postdeposicional y la oxigenación de las aguas intersticiales. La intensidad de estos fenómenos diagenéticos está relacionada, por tanto, con las condiciones paleoceanográficas características de cada período. Esto constituye en ocasiones una firma paleoambiental por si misma, como el registro de los sapropeles del Mediterráneo (Rossignol-Strick, 1983; Rossignol-Strick, 1985; Rohling, 1994).

El reconocimiento de estos eventos climáticos en las plataformas tiene dos implicaciones importantes: a) determinar su carácter local o regional/global y b) como herramienta de correlación océano profundo-continente, al constituir estos medios sedimentarios el nexo natural de unión entre ambos ambientes.

La plataforma continental gallega, localizada en el NW de la península Ibérica, constituye un medio sedimentario adecuado para el estudio de la influencia eustática reciente y de las oscilaciones climáticas Holocenas en estos ambientes. Su localización en el área de influencia del sistema de afloramiento costero del NW de África-Península Ibérica proporciona una buena oportunidad para estudiar el efecto de la influencia diagenética sobre la señal paleoambiental. Además, la localización somera de los cuerpos sedimentarios correspondientes al Pleistoceno superior, facilita su recuperación con técnicas de muestreo sencillas.

Sin embargo, el trabajo previo realizado en este sentido es muy escaso en esta zona de la Península Ibérica, y generalmente se centra en el estudio de las variaciones glaciares a mayor escala temporal.

Con estos objetivos, las técnicas de magnetismo ambiental han demostrado su eficacia en estudios paleoclimáticos y paleoceanográficos durante el Holoceno en una gran variedad de ambientes, tanto continentales como acuáticos (Hailwood *et al.*, 1989; Weeks *et al.*, 1993; Monge-Soares, 1993; Schmidt *et al.*, 1999; Brachfeld y Banerjee, 2000; Strechie *et al.*, 2002; Oldfield *et al.*, 2003; Rousse *et al.*, 2006), justificada en parte debido al bajo coste, rapidez y sensibilidad de estas técnicas. Por otra parte, la marcada influencia de los procesos diagenéticos tempranos sobre el conjunto magnetomineralógico justifican el empleo de estas técnicas como indicadores de niveles de alto impacto diagenético. La integración de éstas técnicas con otras sedimentológicas y geoquímicas, más extendidas, permite una acotación más precisa del origen de la señal magnética registrada en estos sedimentos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación han permitido identificar hasta 4 unidades litológicas relacionadas con medios

sedimentarios costeros de exposición subaérea, fluvial, marinos de alta energía (transgresivos) y marinos de baja energía (fangos Holocenos). La naturaleza principalmente detrítica de la señal magnética permite la identificación de hasta 4 eventos de elevado aporte detrítico relacionados con períodos cálidos, de los cuales los más recientes se corresponden temporalmente con el Período Cálido Medieval (MWP) y el Período Cálido Romano (RWP). El efecto de la diagénesis temprana sobre la señal magnética es progresivamente más intenso con el tiempo durante el Holoceno, incrementándose en intervalos discretos relacionados con períodos de bajo aporte detrítico durante las épocas más frías.

7.2. ÁREA DE ESTUDIO

Los 6 testigos analizados se localizan en la plataforma continental media y externa del NW de la Península Ibérica, entre los 42º 5′ 15.10′′ y 42º 23′ 24.22′′ de latitud N (Fig. 7.1). Su anchura es de 25-35 km y su profundidad máxima de 160-180 m, configurando así una pendiente promedio en la plataforma media de 0.25º.

7.2.1. Contexto climático y oceanográfico

El contexto climático de esta zona está fuertemente influenciado por la evolución estacional de la Oscilación del Atlántico Norte (NAO), cuyo estado está controlado por la interrelación entre el sistema de altas presiones de las Azores y la depresión de Islandia (Wooster *et al.*, 1976; Fiúza *et al.*, 1982; Vitorino *et al.*, 2002). Este escenario atmosférico es responsable de que durante los meses de Abril-Marzo a Septiembre-Octubre predominen los vientos de componente norte en esta zona. Como consecuencia de este forzamiento atmosférico se produce en la plataforma y las Rías Baixas el afloramiento de Agua Central Atlántica Nororiental (ENACW), rica en nutrientes.

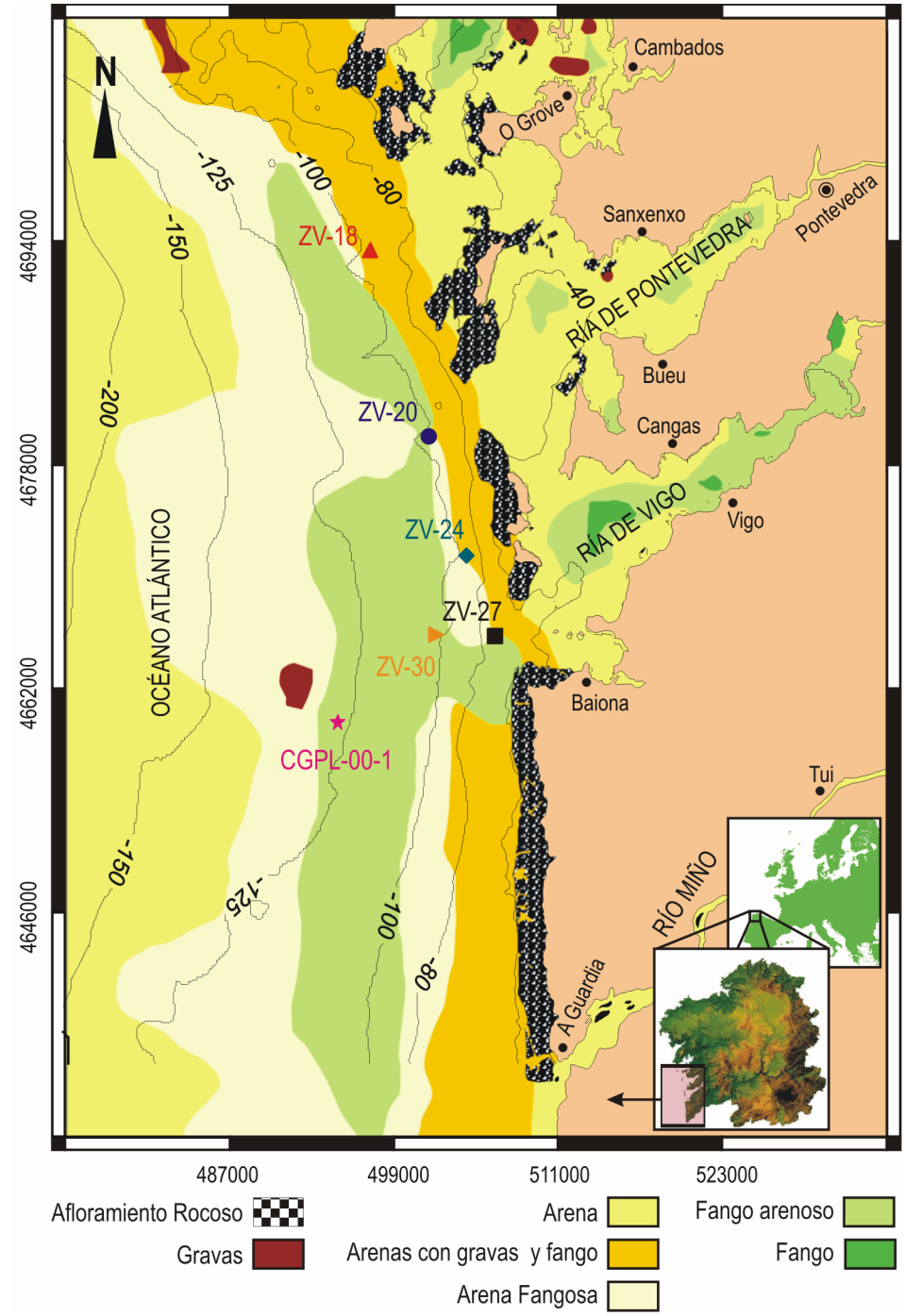


Figura 7.1. Mapa de localización del área de estudio y situación de los testigos estudiados, dispuestos en dos transectos en direcciones N-S y E-W. Se muestra también la distribución de sedimentos superficiales de la plataforma. El *Depósito Fangoso de Galicia*. Se muestra en color verde, como un cinturón de fangos orientado en dirección N-S, de forma longitudinal a la plataforma.

Los vientos del sur, dominantes en los meses invernales, son responsables del fenómeno opuesto, provocando el hundimiento del agua superficial, pobre en nutrientes. Estos vientos templados y húmedos son también responsables del incremento de las precipitaciones y la descarga fluvial durante el periodo invernal. De este modo se potencia el desarrollo de las plumas de turbidez del Miño y del Duero, favoreciendo el transporte hacia el N de los sedimentos fluviales a la plataforma. Todos estos fenómenos condicionan de manera muy importante la productividad primaria de estas aguas, y por tanto el aporte de C orgánico al sedimento, así como su enterramiento y evolución postdeposicional.

Esta variabilidad estacional condiciona así mismo las características oceanográficas de esta zona. Durante el período estival se produce un transporte neto de agua hacia el sur que constituye la Corriente Costera de Portugal (PCC). Los vientos invernales de componente sur favorecen la aparición de la Corriente Ibérica hacia el Polo (IPC), cuyo efecto se extiende desde la superficie hasta unos 200 m de profundidad. Además, durante este período se desarrollan las condiciones de oleaje más energéticas, generalmente asociadas a períodos tormentosos, cuya frecuencia media es de 10 tormentas por invierno (García de Pedraza y Reija, 2000). Estos fenómenos provocan la resuspensión cíclica de los sedimentos de la plataforma, incluso a profundidades superiores a los 150 m. Esta situación hidrodinámica característica da lugar provoca la segregación de los sedimentos. De este modo las fracciones de menor tamaño se acumulan en las zonas más profundas y estables, constituyendo los depósitos fangosos de Galicia y del Duero.

7.2.2. Distribución superficial de sedimentos

El análisis granulométrico de las muestras de sedimento superficial de la plataforma ha permitido conocer con detalle la distribución superficial de sedimentos en esta zona. Las arenas constituyen la fracción granulométrica mayoritaria de estos sedimentos, existiendo acumulaciones localmente

importantes de gravas (Fig. 7.1). Su distribución muestra dos áreas preferentes de acumulación: una en la plataforma interna, de granulometría más grosera; y otra en la plataforma externa, de tamaños ligeramente más finos. Estas áreas están separadas por un cinturón de fangos orientado en dirección N-S (Fig. 7.1), de 50 km de longitud y 2-3 km de anchura, y localizado entre 110 y 120 m de profundidad. Este cuerpo sedimentario, denominado *Depósito Fangoso de Galicia*, está compuesto en más de un 90% por sedimentos cuyo tamaño medio es inferior a 63 µm, principalmente limos *(Dias et al., 2002a)*. Este depósito es análogo al *Depósito Fangoso del Duero,* situado frente al estuario del Duero, al sur del área de estudio.

El aporte sedimentario a esta zona procede principalmente de los ríos Miño y Duero, con un flujo aproximado al N del 41ºN de unas $2.25 \cdot 10^6$ toneladas/año, correspondiendo el 79% al río Duero (Oliveira *et al.,* 1982; Dias *et al.,* 2002a). La contribución de sedimentos procedentes de las Rías Baixas a esta zona es mínima, comportándose principalmente como trampas de sedimentos debido a sus condiciones biogeoquímicas y oceanográficas características (Rey, 1993; Jouanneau *et al.,* 2002; Vilas *et al.,* 2005).

7.2.3. Evolución holocena del área de estudio

Los estudios previos realizados en la zona de estudio o en zonas próximas, como las Rías Baixas gallegas, han puesto de manifiesto la existencia de una señal climática caracterizada por variaciones significativas de la temperatura y la humedad. En particular, el análisis de bioindicadores (foraminíferos, pólenes, cocolitofóridos, etc.) en sedimentos recientes (< 3000 a. BP) de la Ría de Vigo, adyacente al área de estudio, mostraron una señal coherente con los eventos cálidos del Período Romano (RWP) y Medieval (MWP) y los eventos fríos Subatlántico y Pequeña Edad de Hielo (LIA) (Diz *et al.,* 2002; Desprat *et al.,* 2003; Álvarez *et al.,* 2005). Esta ciclicidad climática se ha relacionado con forzamientos basados en el balance radiativo solar (Desprat *et al.,* 2003), en la circulación

oceánica y el régimen de afloramiento (Diz *et al.,* 2002; Desprat *et al.,* 2003) o la influencia a escala secular de la NAO (Álvarez *et al.,* 2005).

En la plataforma, esta alternancia de períodos cálidos y fríos se ha relacionado con incrementos del aporte de agua dulce durante los períodos cálidos, procedente principalmente de los ríos Miño y Duero (Pena, 2003; Bernárdez *et al.,* 2005), así como con el incremento de las condiciones tormentosas asociado a la inestabilidad climática característica de la transición Subboreal/Subatlántica (SST) (Van Geel *et al.,* 2001; González-Álvarez *et al.,* 2005). Los estudios llevados a cabo con isótopos de oxígeno y carbono ($\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$) sugirieron la existencia de una relación entre las variaciones climáticas observadas y las condiciones oceanográficas. Así, durante los períodos cálidos predominarían en la zona las aguas de origen subtropical, más pobres en nutrientes y oxígeno, mientras que las aguas subpolares, más ricas en nutrientes y oxigenadas, lo harían en los períodos fríos (Pena, 2003). Además, este autor identifica tres episodios de baja salinidad durante los últimos 3000 años, coincidentes los dos más antiguos con el RWP y el MWP, y atribuye este descenso a un incremento de la descarga fluvial de los ríos del margen gallego y portugués.

Esta señal climática aparece también representada en los estudios geoquímicos (Martínez *et al.,* 1999) y palinológicos (Muñoz-Sobrino *et al.,* 2005) realizados en turberas del N de la Península Ibérica. En particular, estos autores identifican una relación clara entre los períodos cálidos y un incremento de la deforestación como consecuencia de las actividades agrícolas e industriales humanas. La presencia de esta ciclicidad climática en ambientes continentales descarta un origen exclusivamente local de la señal registrada en los ambientes marinos citada con anterioridad.

7.3. METODOLOGÍA

Los cinco testigos de vibración (ZV-18, ZV-20, ZV-24, ZV-27 y ZV-30) y el testigo de gravedad (CGPL-00-1) analizados se recogieron entre mayo de 2000 y

julio de 2001. Con el objetivo de conocer la variabilidad transversal y longitudinal de los sedimentos de la plataforma continental se planteó la realización de dos transectos con orientaciones aproximadas N-S y E-W.

Los testigos se conservaron a ~4ºC hasta su apertura en el laboratorio. A continuación se fotografiaron, radiografiaron y se describieron sus características *de visu* y mediante observaciones a la lupa binocular. La descripción del color se realizó tomando como referencia la Tabla de Colores de Munsell (1994). El muestreo para los análisis magnéticos en continuo se efectuó insertando *U-channels* de hasta 150 cm de longitud y sección cuadrada de 2 cm de lado a lo largo del eje central de los testigos. Adicionalmente se obtuvieron muestras discretas con una resolución de 6 cm en los 60 cm superiores y de 9 cm en el resto del testigo. Para ello se emplearon cajas cilíndricas no magnéticas de 25 mm de diámetro y 22 mm de lado. El sedimento restante, muestreado cada 1 cm, se reservó para los análisis granulométricos y geoquímicos.

La distribución granulométrica de la fracción fango (< 63 µm) se obtuvo en el Laboratorio de Estratigrafía del Dpto. de Xeociencias Mariñas y O. T. de la Universidad de Vigo mediante nefelometría de rayos-X en un Sedigraph 5100, tras eliminar la materia orgánica y los cloruros. El sedimento restante se procesó mediante tamizaje en seco. La obtención de los parámetros granulométricos se llevó a cabo empleando la aplicación *GRADISTAT v. 2.0* (Blott y Pye, 2001).

Se dataron mediante espectrometría atómica de masas del radiocarbono (^{14}C AMS) un total de 10 muestras de esqueletos de foraminíferos correspondientes a 3 testigos (Tabla 7.1). Las edades radiométricas del CGPL-00-1 se obtuvieron de González-Álvarez *et al., (2005)*. Todas las edades radiométricas consideradas en este estudio se calibraron a años BP (cal. a. BP, referidas a 1950). Para ello se empleó la aplicación *Calib v. 5.0.1.* (Mathé y Léveque, 2005), tomando como referencia la curva de calibración para el medio marino "*Marine Calibration Dataset Marine04*". En las muestras con edades radiométricas inferiores a 1100 a. BP se consideró un efecto reservorio local de ΔR=-8±90 (Monge-Soares, 1993).

Tabla 7.1. Resultados de las dataciones de radiocarbono efectuadas en muestras de foraminíferos de los testigos ZV-20, ZV-27, ZV-30 y CGPL-00-1. La muestra marcada con un asterisco (*) se dató a partir de una concha de bivalvo. Las dataciones del CGPL-00-1 se obtuvieron de González-Álvarez *et al.,* (2005).

Testigo	Nivel datado	Edad Radiométrica (^{14}C AMS)	Edad Calibrada BP (1950)
ZV-20	12	1030±40	602±75
	70	3630±50	3530±70
	238	18010±90	20750±190
ZV-27	18	1480±30	1015±45
	64*	3387±52	3266±66
	106	5160±50	5523±50
	124	6450±70	6942±100
	205	8439±147	9061±209
ZV-30	18	1580±50	1141±65
	150	6940±60	7453±54
CGPL-00-1	28	1260±40	810±56
	61	3090±40	2857±59
	71	3100±40	2872±60

La composición elemental de los sedimentos muestreados con *U-channels* se determinó cada 1 cm mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) en el CORTEX *core-scanner* de la Universidad de Bremen (Jansen *et al.,* 1998; Röhl y Abrams, 2000). Este instrumento permite conocer las variaciones relativas, expresadas en cuentas por segundo, del contenido en K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu y Sr de la fase sólida. Con el fin de minimizar el ruido existente en estos registros se llevó a cabo un suavizado de los datos geoquímicos promediando los valores obtenidos en un rango de 4 cm. Se seleccionó este valor al ser del mismo orden que el suavizado asociado a los sensores SQUID empleados en la medida de las propiedades magnéticas. La validez de estos resultados se contrastó mediante su calibración con datos cuantitativos de XRF procedentes de muestras discretas seleccionadas. Estos análisis se realizaron en un espectrómetro SIEMENS SRS 3000 del Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación (C.A.C.T.I.) de la Universidad de Vigo. La correlación fue moderadamente buena para la mayoría de los elementos analizados, con excepción del Cu y el Sr, debido probablemente a la baja intensidad de sus resultados. Los coeficientes de determinación r^2 para el resto de

los elementos variaron en función del testigo analizado entre 0.41-0.77 (Ca), 0.62-0.72 (Ti), 0.35-0.52 (Fe), 0.23-0.61 (Mn) y $p < 0.05$. El ZV-18 no mostró buenos resultados en estos análisis. En el CGPL-00-1 no se pudo llevar a cabo esta calibración al no disponer de datos de XRF de muestras discretas.

El contenido en C total (TC) y C inorgánico (TIC) se determinó en un LECO CN-2000 y CC-100, respectivamente. El porcentaje en $CaCO_3$ se calculó multiplicando el valor de TIC por 8.33. El C orgánico (TOC) se obtuvo como la diferencia entre TC y TIC. Por último, la concentración de S total (TS) se midió en un analizador elemental Carlo-Erba CHNS-O EA 1108.

El análisis de detalle de los componentes mineralógicos se efectuó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JEOL JSM-6700f, operando en el modo de electrones retrodispersados (BS). Este modo de operación es especialmente útil en la identificación de los minerales magnéticos debido a su mayor brillo relativo como consecuencia de su composición elemental rica en Fe (Egli y Lowrie, 2002). La sonda EDX acoplada permitió obtener la composición elemental semicuantitativa de estos minerales.

Los análisis magnéticos de los *U-channels* se realizaron en los Laboratorios de Paleomagnetismo, Magnetismo de Rocas y Magnetismo Ambiental de las Universidades de Southampton-SOC (ZV-27 y CGPL-00-1) y de Bremen (ZV-18, ZV-20, ZV-24, ZV-30). Se obtuvieron datos cada 1 cm, aunque la resolución efectiva es del orden de 4 cm, debido al efecto de suavizado de los sensores SQUID. Los resultados se expresan por unidad de volumen debido a la dificultad que presentan los *U-channels* para efectuar una normalización por el peso.

La medida de la susceptibilidad magnética de bajo campo (κ) se llevó a cabo empleando los sensores circular Bartington MS2C de 40 mm de diámetro (Southampton) y tipo *spot* Bartington MS2F (Bremen). La dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad (κ_{fd}) se midió con un sensor bartington de frecuencia dual MS2B.

Las remanencias magnéticas natural (NRM), anhisterética (ARM) e isotérmica (IRM) se midieron en magnetómetros criogénicos superconductores 2G de tipo *long-core*. La NRM se desimanó mediante campos alternos decrecientes (AF), generando posteriormente una ARM con la aplicación simultánea de un campo AF de 100 mT y uno continuo (DC) de 0.05 mT. La adquisición de IRM se efectuó escalonadamente empleando campos DC progresivamente más intensos, hasta un máximo de 700 mT (Bremen) o 900 mT (Southampton). Este último valor se ha considerado a efectos prácticos como el valor de saturación de la IRM (SIRM). La desimanación escalonada mediante campos DC en sentido opuesto (*Back-Field, BF*), hasta un máximo de -300 mT, permitió calcular el campo coercitivo de remanencia (B_{cr}), los S-ratio a -0.1 T ($S_{-0.1T}$) y -0.3 T ($S_{-0.3T}$) y la imanación isotérmica remanente dura (HIRM; >0.3T) según las expresiones siguientes (Stober y Thompson, 1979; Bloemendal *et al.*, 1992):

$$S_{-0.1T} = \frac{1 - \frac{IRM_{-0.1T}}{SIRM}}{2} \qquad \text{(ec. 7.1)}$$

$$S_{-0.3T} = \frac{1 - \frac{IRM_{-0.3T}}{SIRM}}{2} \qquad \text{(ec. 7.2)}$$

$$HIRM = \frac{SIRM + IRM_{-0.3T}}{2} \qquad \text{(ec. 7.3)}$$

La variabilidad de los parámetros magnéticos dependientes de la concentración asociada al efecto de dilución diamagnética provocado por el $CaCO_3$ se eliminó normalizando los valores según la expresión siguiente:

$$(\chi, \mathrm{ARM}, \mathrm{SIRM})_{\mathrm{CFB}} = \frac{100 \times (\chi, \mathrm{ARM}, \mathrm{SIRM})}{(100 - \%\mathrm{CaCO_3})} \qquad \text{(ec. 7.4)}$$

Atendiendo a los resultados preliminares derivados de las anteriores medidas se seleccionaron muestras discretas correspondientes a intervalos de especial interés para una caracterización magnética más exhaustiva. Se determinaron los ciclos de histéresis hasta 0.5T y la adquisición de IRM y desimanación DC hasta un máximo de 2T en un AGM *Micromag* perteneciente al Laboratorio de Paleomagnetismo "Fort Hoofddijk" de la Universidad de Utrecht. La extracción de componentes magnéticas se basó en el análisis del espectro de coercitividades de estas curvas de IRM según el método de Kruiver *et al.,* (2001). Finalmente, este mismo instrumento se empleó en la medida de las Curvas Invertidas de Primer Orden (FORC). Para el procesado y generación de los diagramas FORC se empleó la aplicación desarrollada por Mullender (*com. pers.*)

Las curvas termomagnéticas se midieron en condiciones de laboratorio hasta una temperatura máxima de 700 ºC. Para ello se empleó la versión mejorada de la balanza de Curie de este laboratorio (Mullender *et al.,* 1993).

7.4. RESULTADOS

7.4.1. Contexto cronológico

El rango temporal representado en los sedimentos estudiados abarca desde el Pleistoceno superior hasta la actualidad (Fig. 7.2). La similitud de los modelos de edad de los 4 testigos datados avala su consistencia a pesar del reducido número de muestras.

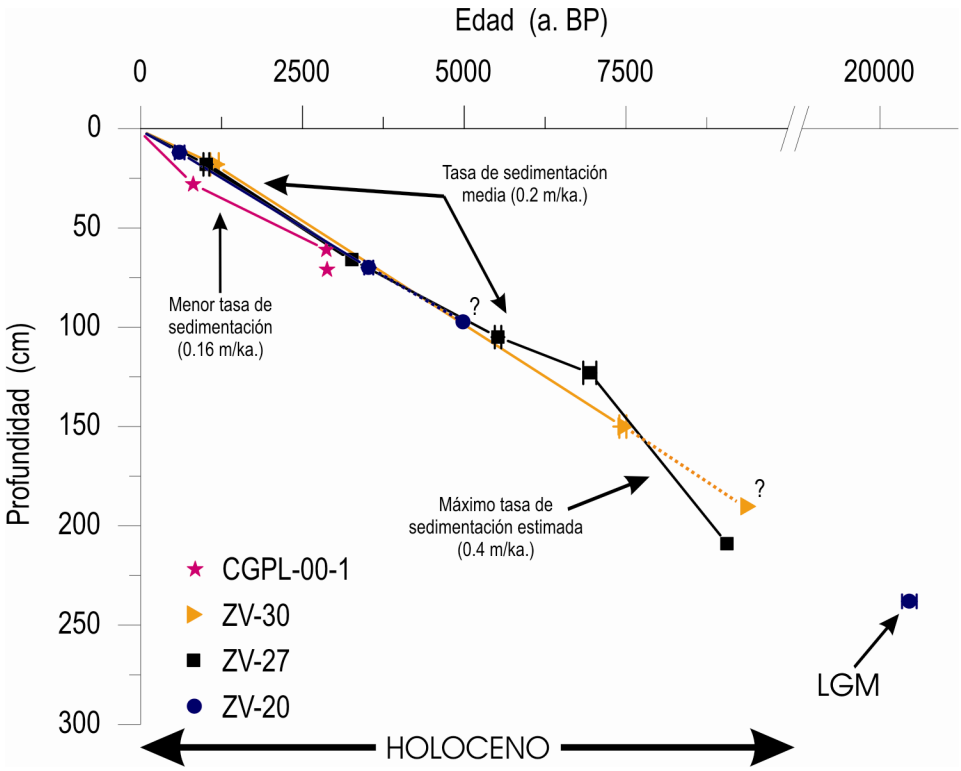


Figura 7.2. Modelos de edad para el Holoceno de los 4 testigos datados en este estudio. Las líneas discontinuas corresponden a la extrapolación a la base de la unidad A en los testigos ZV-20 y ZV-30, asumiendo una tasa de sedimentación constante.

Se puede estimar que la tasa media de sedimentación para esta zona de la plataforma Ibérica es de unos 0.2 m/ka, con valores mínimos de 0.16 m/ka en el CGPL-00-1 y máximos de 0.4 m/ka en el ZV-27, correspondientes a la base del Holoceno. El mayor grado de compactación del CGPL-00-1, más fangoso, y el rápido relleno de la zona fluvial correspondiente al ZV-27, potenciado por la posible existencia de fenómenos de floculación asociados a un ambiente estuárico, justificarían estas desviaciones de la tendencia general. El nivel más antiguo datado se encontró en el testigo ZV-20, con una edad calibrada de 20750 ±190 cal. A. BP a 238 cm del techo, correspondiente aproximadamente con la edad del LGM.

7.4.2. Características litológicas

Atendiendo a las características sedimentológicas de los testigos con la profundidad se han identificado 4 asociaciones de facies (Fig. 7.3) propias de ambientes marinos de baja (unidad A) y alta energía (unidad B), una playa o barrera costera (unidad C) y un ambiente fluvial (unidad D).

La unidad superior (A) se compone principalmente de sedimentos fangosos, limos en su mayoría, alcanzando porcentajes de hasta el 80% de la fracción total. La coloración general de estos sedimentos es gris verdosa, con tonalidades más marrones hacia techo. Localmente se desarrollan niveles de color negro asociados a la descomposición de restos orgánicos. El tono verdoso se debe muy posiblemente a la existencia de glauconitas dispersas en el sedimento. Éstas son más abundantes hacia la base de esta unidad. La existencia de bioclastos es moderada, existiendo niveles discretos de acumulación de *Turritella sp,* de hasta 8 cm de espesor. Su espesor se incrementa desde unos 50 cm en su extremo septentrional hasta unos 255 cm al SW, en dirección al *Depósito Fangoso de Galicia*. Los modelos cronoestratigráficos presentados anteriormente permiten atribuir a esta unidad una edad Holocena, comenzando su desarrollo desde el Holoceno inicial en el sur (ZV-27, ZV-30) y desde el Holoceno medio en los testigos situados más al norte (ZV-20, ZV-18). Considerando las características de esta unidad se ha interpretado esta asociación de facies como el resultado de la sedimentación en un ambiente marino de baja energía.

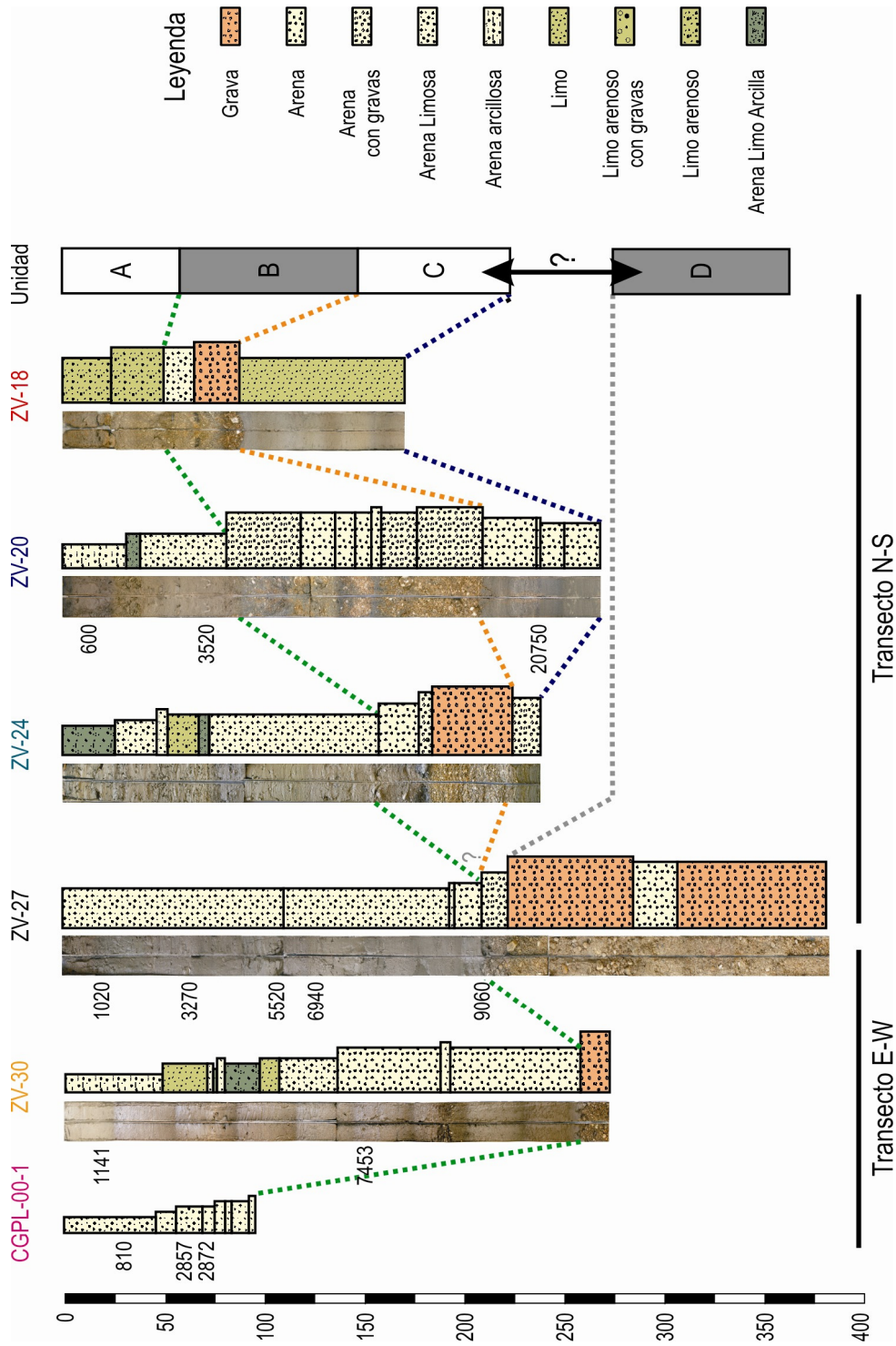
La unidad inferior (B) está constituida por arenas gruesas y gravas muy heterométricas, de coloración ocre-anaranjada. Su composición es principalmente bioclástica, observándose una matriz de arenas medias a finas ricas en cuarzo y con cantidades significativas de glauconita. Su espesor es de aproximadamente 40-50 cm en los testigos ZV-24 y ZV-18. El testigo ZV-20 presenta un gran desarrollo de esta unidad, de unos 125 cm de espesor. En ella se aprecian hasta 4 secuencias granodecrecientes. Esta alternancia de sedimentos gruesos y finos es similar a las registradas en sedimentos de plataforma frente al estuario de la Gironde, en Francia, e identificadas como depósitos de tormenta (Arbouille *et al.*, 1985; Cirac *et*

al., 2000; Lesueur *et al.,* 2002). Esta unidad no se registra en el testigo ZV-27, mientras que su posición basal en los testigos ZV-30 y CGPL-00-1 no permite obtener información concluyente acerca de sus características. La ausencia de dataciones en esta unidad no permite conocer su edad con fiabilidad. Sin embargo, considerando conjuntamente sus características litológicas y su posición estratigráfica infrayacente a la unidad A, es muy probable que se trate de sedimentos relictos retrabajados bajo las condiciones de alta energía propias de un nivel del mar más bajo, como el existente durante la transgresión Flandriense (Rey, 1993).

Bajo esta asociación de facies se desarrolla la unidad C, observada únicamente en los testigos septentrionales (ZV-24, ZV-20 y ZV-18). Se compone principalmente por arenas siliciclásticas medias a finas, ricas en cuarzo y con una ausencia prácticamente total de restos bioclásticos. Su coloración es gris verdosa debido a la presencia significativa de glauconita. Estas arenas presentan un buen grado de selección. Su posición basal no permite conocer con exactitud su espesor, mostrando los testigos ZV-20 y ZV-18 las mayores potencias, con 60 y 80 cm de sedimento, respectivamente. Además, se observa claramente una laminación paralela, poniendo de manifiesto el ambiente sedimentario de alta energía de su formación, probablemente una playa o barrera arenosa costera. La edad de 20.750±190 cal. a. BP obtenida a techo de esta unidad confirma su origen previo al LGM.

El límite entre las unidades B y C constituye una superficie erosiva, correspondiendo por tanto a un hiato sedimentario. Las dataciones del testigo ZV-20 permiten estimar que la magnitud temporal máxima de esta interrupción en el registro es de unos 16.000 años. Es muy probable que esta duración se haya sobreestimado, al no ser posible acotar el período representado por la unidad B, al no existir ningún nivel datado en ella.

Figura 7.3. Fotografías de los testigos estudiados e interpretación litológica a partir de sus características texturales. Se muestra la correlación con las 4 unidades sedimentarias identificadas. La edad en cal. a. BP se indica a la izquierda de las fotografías. La anchura de la columna sedimentaria es proporcional al tamaño de grano. La clasificación textural de las unidades esquematizadas se basa en la nomenclatura de Shepard (1954).


Leyenda
Grava
Arena
Arena con gravas
Arena Limosa
Arena arcillosa
Limo
Limo arenoso con gravas
Limo arenoso
Arena Limo Arcilla
Unidad
A
B
C
?
D
ZV-18
ZV-20
ZV-24
ZV-27
ZV-30
CGPL-00-1
600
3520
20750
1020
3270
5520
6940
9060
1141
7453
810
2857
2872
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Transecto N-S
Transecto E-W

Finalmente, la unidad D, registrada únicamente en el ZV-27, se compone mayoritariamente de arenas y gravas siliciclásticas muy redondeadas y muy mal seleccionadas. En comparación con las otras unidades descritas, es destacable la ausencia en esta unidad de granos bioclásticos. Su posición infrayacente a la unidad A, cuya base se sitúa a 9061±209 cal. a. BP, le atribuye una edad Pleistocena. Considerando estas características y la posición de este testigo en el paleocauce de la Ría de Vigo durante el LGM (García-García, 2001) se le ha atribuido un origen fluvial.

La comparación entre testigos mostró una disminución del tamaño de grano de las unidades A y C hacia el N, en sentido longitudinal a la plataforma. La principal diferencia en sentido transversal a la plataforma consiste en la ausencia en todos los testigos del transecto E-W de la unidad C (Fig. 7.3). Es probable que su mayor profundidad en esta zona haya impedido su recuperación en los testigos extraídos. Otra característica destacable fue el aumento de la fracción fangosa en dirección W, hacia el *Depósito Fangoso de Galicia*, alcanzando porcentajes del 85% en el CGPL-00-1, entre 20 y 30 cm de profundidad.

7.4.3. Composición geoquímica de la fase sólida

Los testigos dispuestos en sentido longitudinal a la plataforma (orientación N-S) mostraron una clara correlación entre el contenido en carbonato, de origen principalmente biogénico, y los parámetros texturales. Los valores más elevados de carbonato se registraron en los niveles de arenas y gravas, con porcentajes entre 15-50% (Fig. 7.4). En la unidad A de estos testigos el $CaCO_3$ aumenta con la profundidad, con valores medios entre 15-20%. Esta tendencia se invierte en el testigo ZV-27, donde se registran los valores máximos, disminuyendo desde un 30-35% a techo hasta un 10% en la base. Por el contrario, los mínimos se observan en el ZV-20, con un promedio del 10%. Los valores máximos de $CaCO_3$ de los testigos se alcanzan en las gravas bioclásticas de la unidad B infrayacente, disminuyendo desde un 30% en el ZV-24 hasta un 8% en el ZV-18, al norte. Finalmente, las unidades basales C y D son las más pobres en este

componente, oscilando entre un 0% y un 5%. Este comportamiento general también se observa en dirección E-W, con incrementos del contenido en $CaCO_3$ con la profundidad desde un 2% en superficie hasta un 20% en la base (Fig. 7.5).

Por el contrario, el TOC (Fig. 7.4), disminuye desde valores en torno al 1-1.2%, con máximos de hasta 1.8%, en la unidad A, hasta niveles de 0.1-0.2% en la unidad C. El testigo ZV-18, situado más al N, es el que presenta los valores más bajos de este parámetro en la unidad A, entre el 0 y 0.8%. Hacia el W se mantiene esta tendencia general, disminuyendo los valores de este parámetro desde un máximo subsuperficial en torno a 1-1.5% hasta un 0.2-0.5% en la base del ZV-30 y CGPL-00-1, respectivamente (Fig. 7.5). Además se observó un incremento de TOC en dirección al *Depósito Fangoso de Galicia* asociado a una disminución de $CaCO_3$.

El TS (Fig. 7.4), al igual que el TOC, alcanza sus valores más altos en la unidad A, disminuyendo rápidamente en las unidades infrayacentes hasta alcanzar valores inferiores al 0.1% en las unidades C y D, con picos de escasa magnitud asociados a niveles más fangosos. Sin embargo, la tendencia de este parámetro en la unidad A es opuesta a la del TOC, aumentando ligeramente con la profundidad desde 0.1-0.2% hasta 0.35-0.85%, con máximos locales superiores al 1%, como el existente a 28 cm en el ZV-20.

Este parámetro presenta sus valores mínimos al N del área de estudio, en el testigo ZV-18. Los valores más altos se registran en los testigos ZV-20 y ZV-27, en las proximidades de la boca sur de las rías de Pontevedra y Vigo, respectivamente.

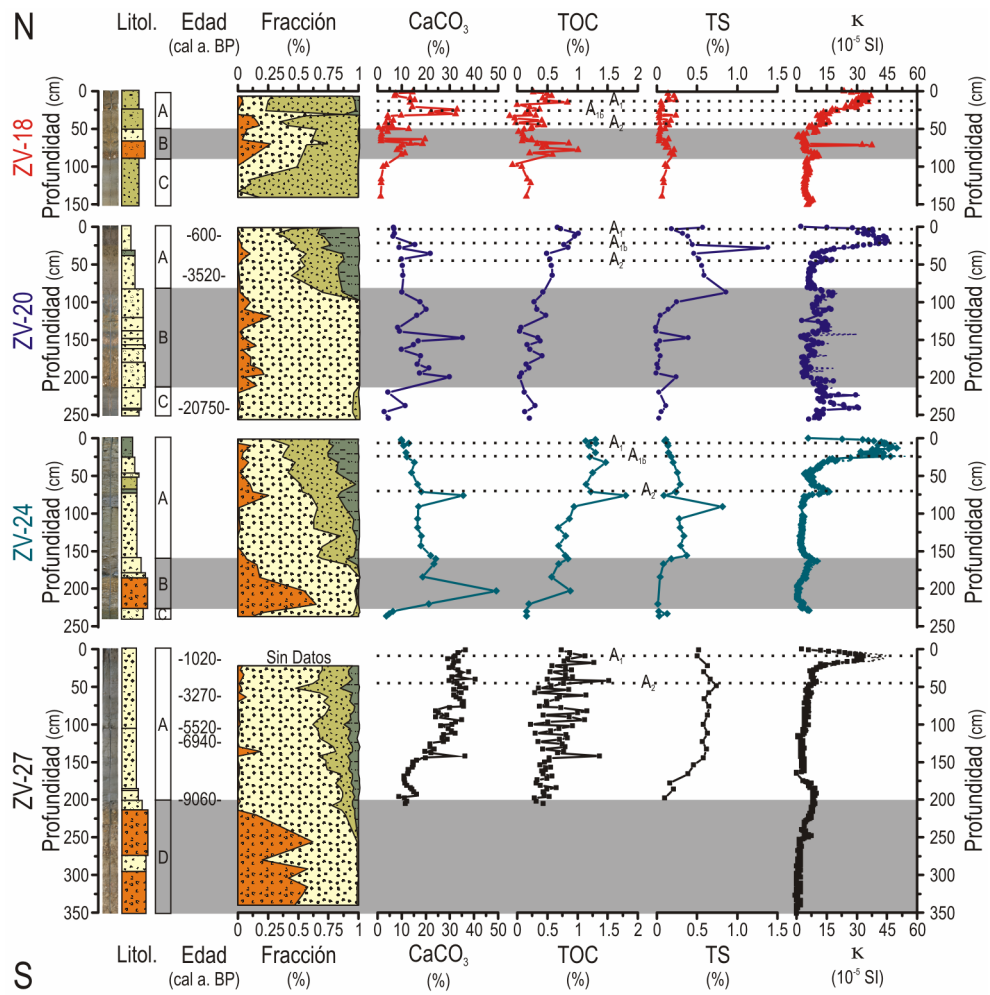


Figura 7.4. Variación con la profundidad de la fracción granulométrica y contenido en $CaCO_3$, TOC, y TS de los testigos del transecto N-S. La κ se muestra para facilitar la comparación con el resto de los parámetros magnéticos y geoquímicos empleados en el estudio. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

En los testigos situados en las proximidades del *Depósito Fangoso de Galicia* este parámetro muestra un comportamiento relativamente estable con la profundidad, oscilando en el ZV-30 entre 0.25% y 0.75%, especialmente a techo de la unidad A (Fig. 7.5)

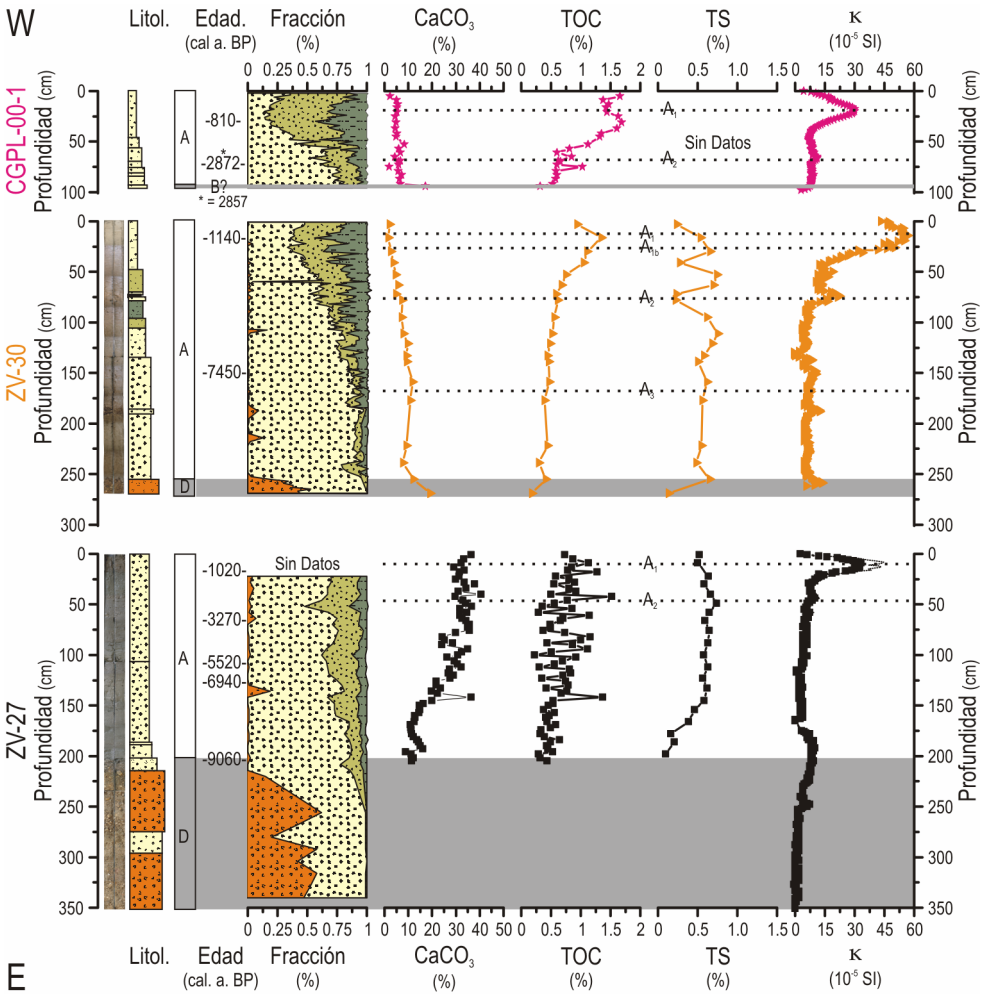


Figura 7.5. Variación con la profundidad de la fracción granulométrica y contenido en $CaCO_3$, TOC, y TS de los testigos del transecto E-W. La κ se muestra para facilitar la comparación con el resto de los parámetros magnéticos y geoquímicos empleados en el estudio. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

Las unidades descritas anteriormente se ven claramente identificadas en los resultados de composición elemental proporcionados por el XRF *core-scanner* (Figs. 7.6 y 7.7).

El Ti es un elemento cuyas variaciones se suelen relacionar habitualmente con cambios en el aporte detrítico, dada su estabilidad frente a los procesos diagenéticos. Según este parámetro, las unidades A y C muestran una importante influencia detrítica, especialmente la primera. Esta interpretación está

apoyada por la covariación de otros indicadores litogénicos como el K, Al y Rb en estas unidades (no mostrado). La unidad A muestra una tendencia decreciente con la profundidad de estos parámetros, acentuada por intervalos de escaso espesor en los que su contenido disminuye de manera muy pronunciada, como el observado en el ZV-20 a 36 cm. El contenido mínimo de Ti se registra en la unidad B, como consecuencia de su importante contribución biogénica.

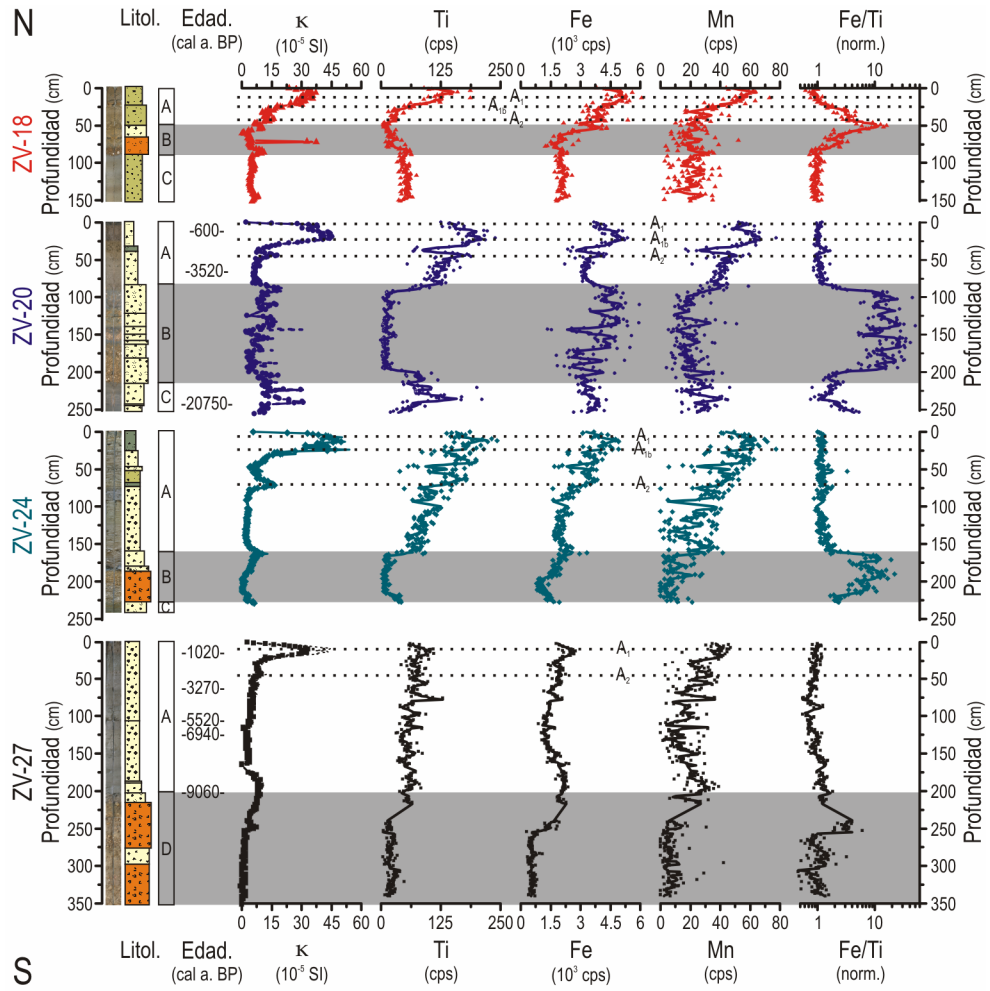


Figura 7.6. Variación con la profundidad del contenido en Ti, Fe, Mn y de la relación Fe/Ti de los testigos del transecto N-S. La κ se muestra para facilitar la comparación con el resto de los parámetros texturales, magnéticos y geoquímicos empleados en el estudio. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

El Fe y el Mn son dos elementos muy sensibles a los cambios en el estado redox del sedimento. Su comportamiento con la profundidad es similar al del Ti en la unidad A (Fig. 7.6), poniendo de manifiesto una influencia importante de los procesos detríticos frente a los diagenéticos en estos sedimentos fangosos. Esta relación se pierde en la unidad B, donde se observa un notable incremento de la relación Fe/Ti (Fig. 7.6). Esto es consecuencia de la importante contribución de material de origen biogénico, y por tanto pobre en Ti, en esta unidad.

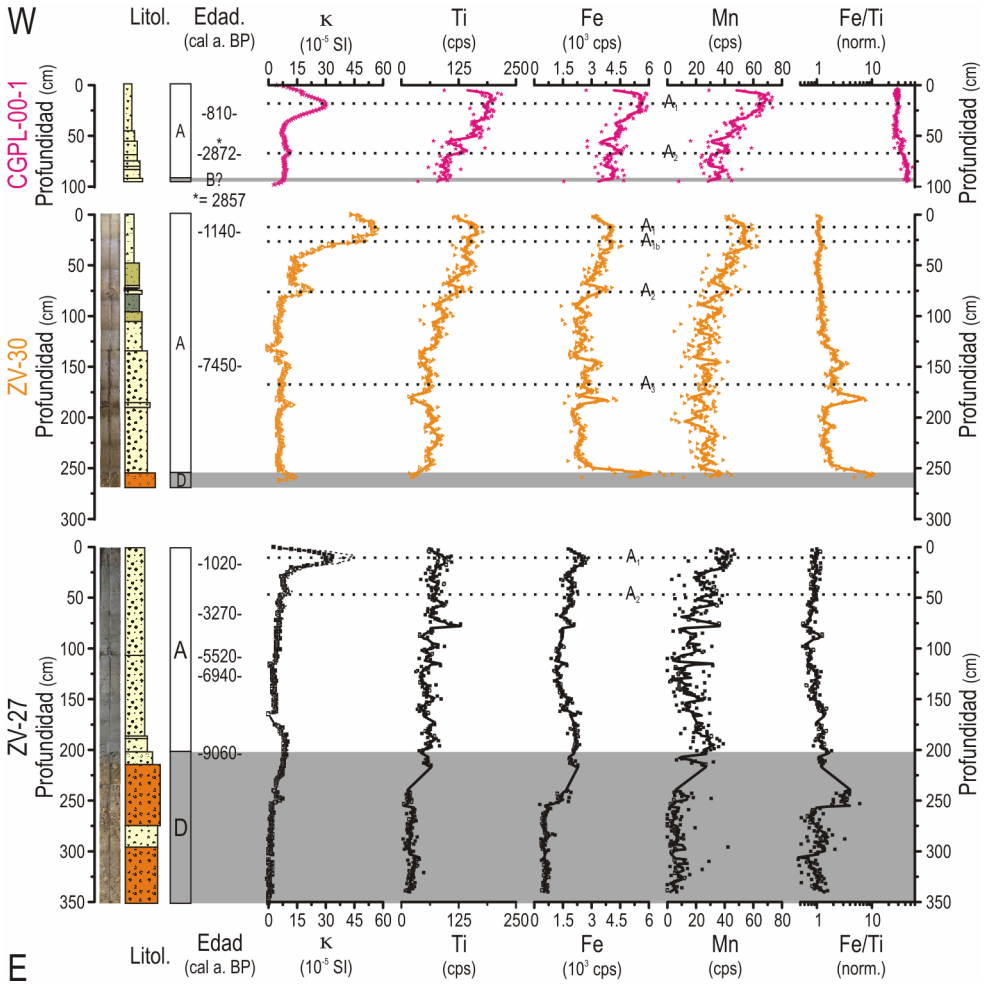


Figura 7.7. Variación con la profundidad del contenido en Ti, Fe, Mn y de la relación Fe/Ti de los testigos del transecto E-W. La κ se muestra para facilitar la comparación con el resto de los parámetros texturales, magnéticos y geoquímicos empleados en el estudio. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

Las diferencias más notables en sentido longitudinal a la plataforma se registran en el testigo ZV-27, al sur del área de estudio. En este testigo los perfiles de composición geoquímica muestran un comportamiento más estable con la profundidad, especialmente evidente en el caso del Ti.

Este comportamiento se mantiene hacia el W (Fig. 7.7). La estabilidad de la relación Fe/Ti hacia la base de estos testigos (Fig. 7.7) descarta la existencia de cambios significativos en la composición química de estos sedimentos, y probablemente tampoco de su mineralogía magnética. El aumento de la relación Fe/Ti en la unidad B (Fig. 7.7) está probablemente relacionado con la mayor abundancia de glauconitas, así como por la existencia de reemplazamientos de Fe en carbonatos; en definitiva, de procesos diagenéticos tempranos.

7.4.4. Propiedades magnéticas

7.4.4.1. Parámetros dependientes de la concentración

Los parámetros dependientes de la concentración de minerales magnéticos, κ, ARM, SIRM y HIRM (Figs. 7.8 y 7.9), mostraron una disminución general con la profundidad, interrumpida por una serie de máximos locales cuya amplitud decrece con la profundidad.

En la unidad A destacan dos máximos subsuperficiales, denominados A_1 y A_2 (Fig. 7.8). El A_1 es el más intenso y se desarrolla entre 5 y 15 cm. Asociado a este máximo se observa generalmente un segundo pico, A_{1b}, de magnitud generalmente inferior y situado por debajo del A_1. El A_2 se desarrolla a media profundidad, en torno a 40 cm en el ZV-27, ZV-20 y ZV-18 y por debajo de 75 cm en el ZV-24.

Las unidades infrayacentes se caracterizan por presentar valores bajos de concentración de minerales magnéticos. Las excepciones a este comportamiento se observan en los incrementos de concentración asociados a la transición entre la unidad A y B y a los picos observados en las arenas de la unidad C del testigo ZV-

20 (Fig. 7.8). Sin embargo, estos incrementos de concentración no alcanzan en ningún caso una magnitud similar a la de la unidad D.

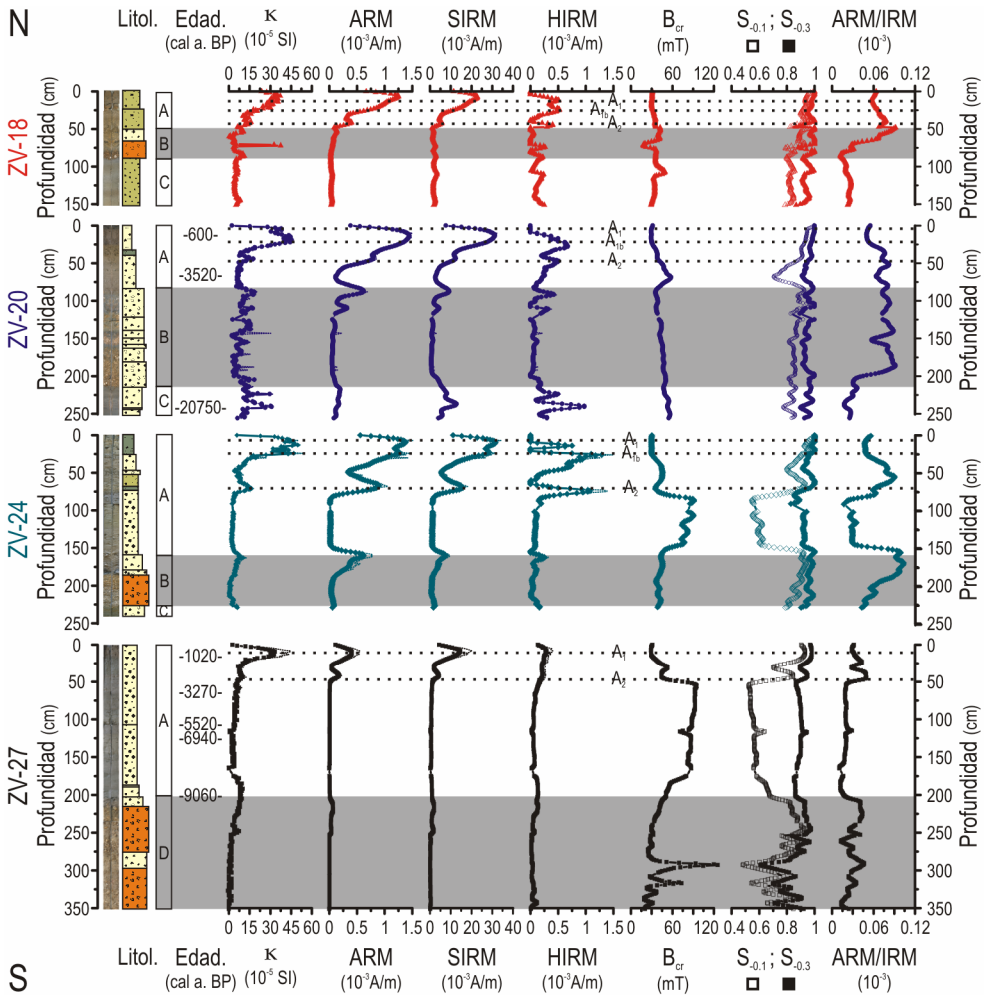


Figura 7.8. Variación con la profundidad de los parámetros magnéticos dependientes de la concentración (κ, ARM, SIRM, HIRM), sensibles a cambios magnetomineralógicos (B_{cr}, S-ratios) e indicadores de variaciones en el estado de dominio del conjunto magnetomineralógico (ARM/IRM) de los testigos del transecto N-S. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

La diferencia más notable entre los testigos del transecto N-S y los del E-W se observó en el testigo ZV-30 (Fig. 7.9), manifestándose como un nuevo incremento de concentración de minerales magnéticos (A_3) por debajo del pico A_2.

Todos los testigos analizados mostraron una correlación estadísticamente significativa y positiva de estos parámetros de concentración magnética con el Ti, con coeficientes de determinación r^2 entre 0.25 y 0.52. Esta relación es más estrecha en los sedimentos fangosos de la unidad A, con r^2 entre 0.44 y 0.79, con la excepción del ZV-27, donde el r^2 disminuyó desde 0.36 a 0.24. Esto pone de manifiesto la existencia de un importante control detrítico sobre la concentración de minerales magnéticos en los sedimentos de la plataforma continental del SW de Galicia.

7.4.4.2. Mineralogía Magnética

Los indicadores de cambios en el espectro de coercitividades, y por tanto del conjunto magnetomineralógico, HIRM, B_{cr}, y S-ratios, mostraron una covariación clara con la concentración de minerales magnéticos, de tal modo que los niveles de alta concentración de minerales magnéticos se caracterizaron por presentar valores bajos de coercitividad y viceversa. Todos los testigos, tanto los situados en el transecto longitudinal (Fig. 7.8) como transversal (Fig. 7.9) a la plataforma, mostraron un comportamiento similar de estos parámetros con la profundidad.

La HIRM (Fig. 7.8) es un parámetro indicador de la concentración de hematites y/o goetita. Su variación con la profundidad mostró un perfil similar al de κ, ARM y SIRM. La mayor variabilidad observada en este parámetro, en comparación con la ARM y SIRM se interpretó como el resultado de la amplificación del ruido al tratarse de un parámetro derivado de un cociente. Generalmente, los máximos de HIRM se registraron entre 3 y 10 cm más profundos que los de κ, ARM y SIRM. Este desfase se interpreta como el resultado de cambios post-deposicionales redoxomórficos que afectaron al conjunto magnetomineralógico, como la disolución reductiva. Por último, la mayor amplitud del pico A_{1b} en este parámetro pone de manifiesto una mayor contribución de dichos minerales a este nivel.

El techo de los testigos, hasta los 15-25 cm, se caracterizó por su baja coercitividad y su tendencia ligeramente creciente con la profundidad. La B_{cr} se mantuvo en torno a 30 mT y los S-ratios próximos a 1 (Fig. 7.8). Estos resultados sugieren que la mineralogía magnética está representada principalmente por magnetita.

Por debajo del pico A_2 se observó un aumento gradual de la dureza magnética (B_{cr}), con el desarrollo de un máximo local de este parámetro que alcanza los 35 mT (ZV-18) y 57 mT (ZV-20). Este incremento es más marcado en los testigos más meridionales ZV-24 y ZV-27, alcanzando valores entre 80 mT y 100 mT. Este intervalo se desarrolló desde este pico hasta el límite con la unidad C (D en el ZV-27).

Por debajo de esta zona la tendencia se invierte y se alcanzan valores de B_{cr} similares a los existentes a techo de los testigos, con la excepción de los 4 máximos de amplitud decreciente, entre 125 mT y 40 mT, registrados en el intervalo 292-343 cm del testigo ZV-27.

Estas variaciones se observan así mismo en los S-ratio (Fig. 7.8), alcanzando el $S_{-0.3T}$ valores entre 0.85 y 0.91. Los mínimos de este parámetro se observaron asociados al intervalo de máxima coercitividad por debajo del pico A_2, caracterizado además por una mayor separación entre las curvas del $S_{-0.1T}$ y $S_{-0.3T}$. Los mínimos de $S_{-0.3T}$ se observaron asociados a los máximos de B_{cr} de la unidad D del ZV-27, obteniéndose valores de entre 0.5 y 0.7.

Hacia el W se observó una reducción de la zona de alta coercitividad bajo el pico A_2 (Fig. 7.9), pasando de 129 cm del ZV-27 a 47 cm en el ZV-30 e inexistente en el CGPL-00-1.

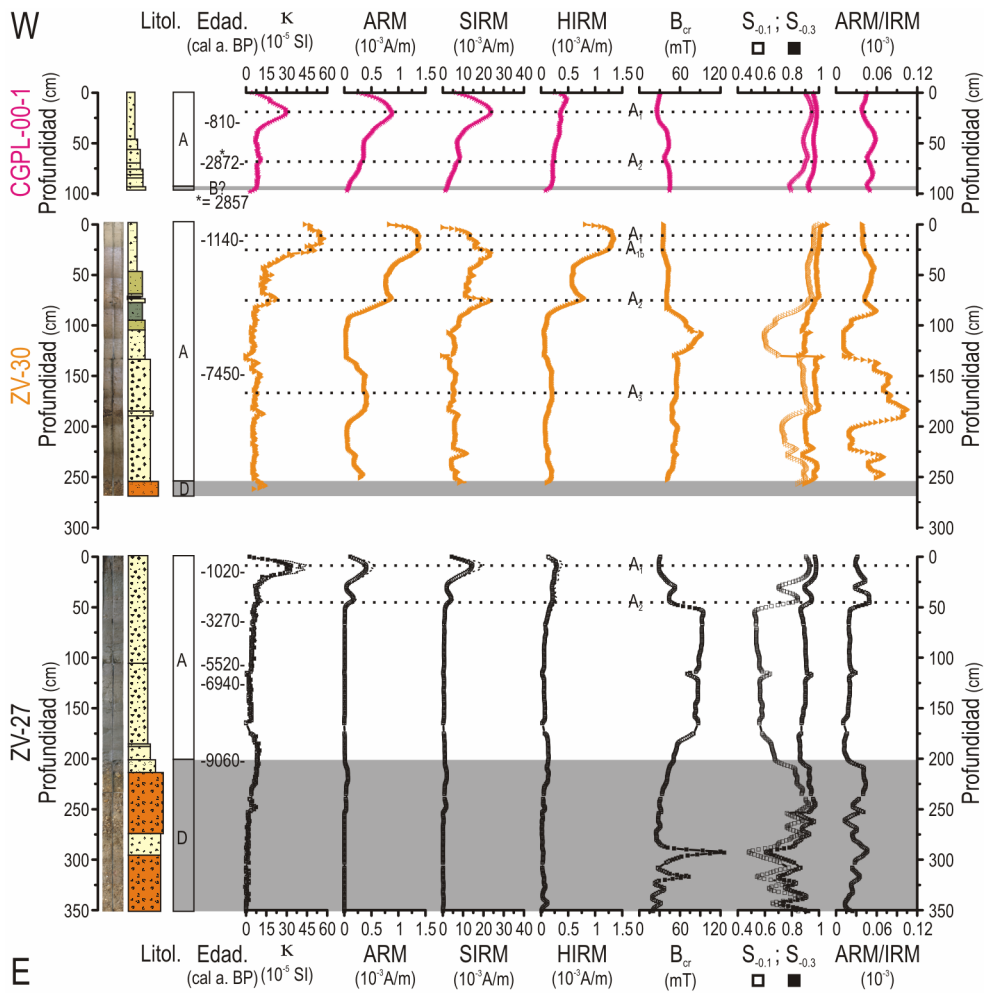


Figura 7.9. Variación con la profundidad de los parámetros magnéticos dependientes de la concentración (κ, ARM, SIRM, HIRM), sensibles a cambios magnetomineralógicos (B_{cr}, S-ratios) e indicadores de variaciones en el estado de dominio del conjunto magnetomineralógico (ARM/IRM) de los testigos del transecto E-W. Ver explicación en el texto relativa a los picos A_1 – A_3.

Los análisis termomagnéticos (Fig. 7.10) de los sedimentos de la parte superior de la unidad A (<10 cm) muestran una disminución gradual de la magnetización, reduciéndose rápidamente hasta *ca.* 0 entre 520ºC y 580ºC. Este valor coincide con el de la temperatura de Curie de la magnetita, confirmando la contribución principal de este mineral en esta zona.

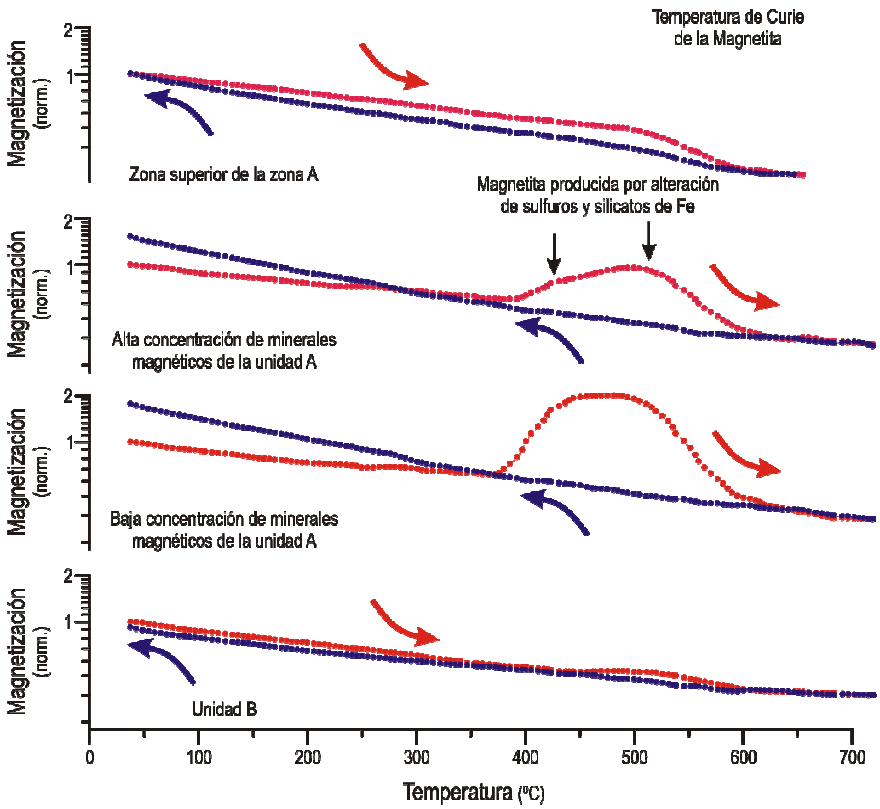


Figura 7.10. Curvas termomagnéticas de muestras representativas de las unidades identificadas en este estudio, así como de las zonas de alta y baja concentración magnética de la unidad A.

El resto de las muestras de esta unidad mostraron un notable incremento de la magnetización a partir de 400ºC, alcanzando su máximo a *ca.* 500ºC y reduciéndose hasta 0 en torno a 580-600ºC. Este comportamiento, descrito por numerosos autores, se interpreta como el resultado de la oxidación durante el calentamiento de silicatos de Fe arcillosos, como la glauconita (Escoubes *et al.*, 1973), y/o pirita (Roberts y Pillans, 1993; Passier *et al.*, 2001), a magnetita. La observación de pirita al SEM apoya esta interpretación. La existencia en numerosas muestras de un doble pico se ha interpretado como el resultado de la oxidación más rápida de la pirita framboidal debido a su mayor relación superficie/volumen en relación a otras piritas de mayor tamaño y hábito euédrico (Passier *et al.*, 2001).

Los análisis de las muestras de las unidades C y D también mostraron un comportamiento típico de magnetita, confirmando la contribución principal de este mineral a las propiedades magnéticas de estos niveles.

7.4.4.3. Análisis de componentes

Mediante el análisis del espectro de coercitividades de las curvas de IRM se extrajeron dos componentes magnéticas mayoritarias (Fig. 7.11) en todas las muestras de las 4 unidades analizadas. La componente de baja coercitividad domina la remanencia de las zonas de alta concentración de minerales magnéticos, con una contribución generalmente del 85-100%. Los intervalos de menor contenido magnético están dominados igualmente por esta componente, aunque se observó una mayor contribución de minerales de coercitividades superiores a 1000 mT, probablemente hematites y/o goetita, alcanzando porcentajes de contribución a la remanencia típicamente entre 15 y 20 %. La caracterización de detalle de esta componente no fue posible al ser su $B_{1/2}$ superior al campo máximo de adquisición de IRM. En la unidad B la contribución de esta componente de alta coercitividad superó el 20%. Las componentes obtenidas en la unidad C fueron de características similares a las de las muestras de baja concentración de la unidad A (Fig. 7.11) con una contribución de aproximadamente 90:10 para la componente de baja y alta coercitividad, respectivamente. En la unidad D es donde la componente de alta coercitividad aparece mejor representada, con contribuciones superiores al 20%.

En los testigos del transecto transversal a la plataforma (ZV-27, ZV-30 y CGPL-00-1) la contribución de la componente de alta coercitividad fue inferior al 20%, alcanzando excepcionalmente valores del 30-35% en el tramo inferior de la unidad D del testigo ZV-30.

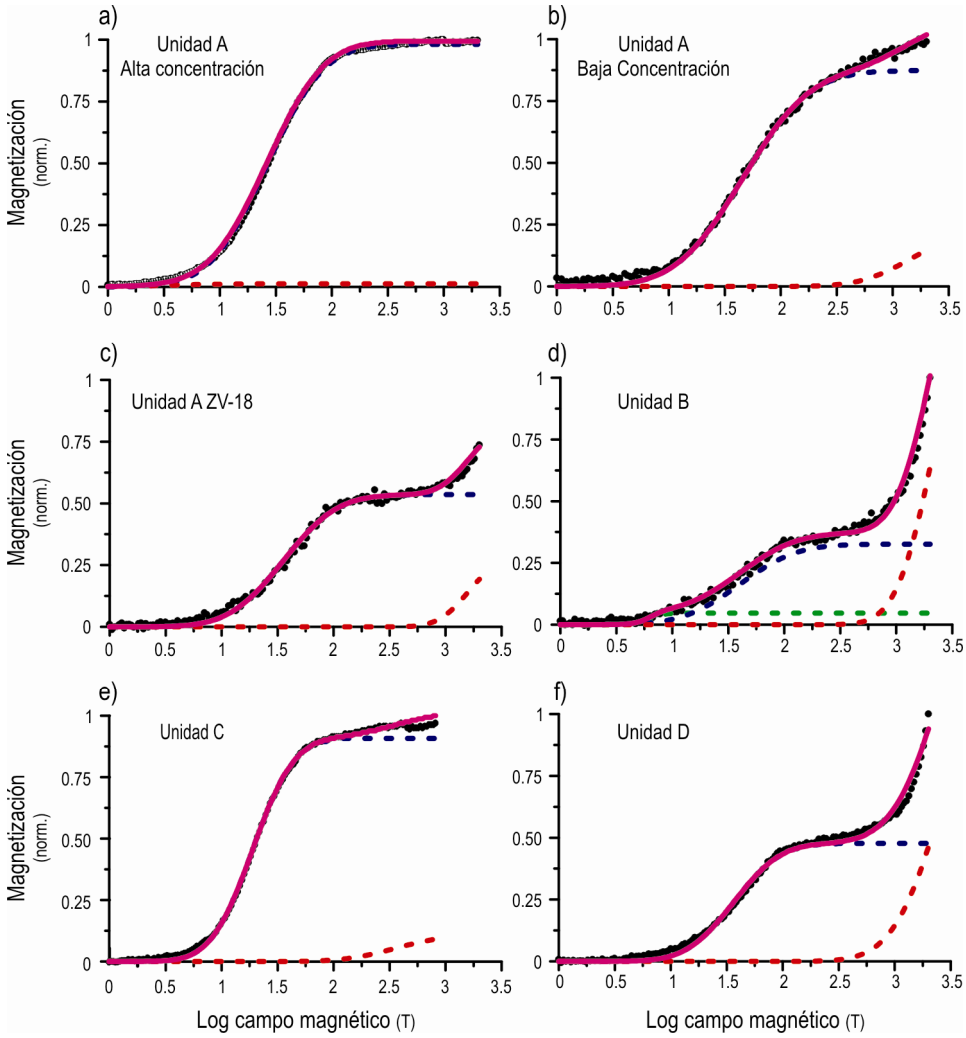


Figura 7.11. Componentes magnéticas identificadas mediante el análisis del espectro de coercitividades según el método de Kruiver *et al., (2001)* en las cuatro unidades identificadas, así como de las zonas de alta y baja concentración magnética de la unidad A. Los puntos se corresponden con la medida real, las líneas discontinuas son las componentes identificadas y la suma de ellas se representa como una línea continua.

7.4.4.4. Granulometría Magnética

La zona superior de la unidad A, hasta un máximo de 10 cm en el testigo ZV-20, mostró un leve incremento del tamaño de grano de los minerales magnéticos con la profundidad, manifestado como una disminución de la relación ARM/IRM (Fig. 7.8). Este indicador es inversamente proporcional al tamaño de grano debido a la adquisición preferente de ARM por los minerales con dominios SD (Maher, 1988). Asociado a la disminución de concentración y ligero aumento de la B_{cr} observada bajo el pico A_1 se observó un incremento significativo de esta relación (Fig. 7.8), y por tanto una disminución del tamaño de grano. Esto pone de manifiesto la interrelación de los 3 factores, concentración, mineralogía magnética y tamaño de grano, sobre las propiedades magnéticas de los sedimentos de estas zonas. La covariación entre concentración y tamaño se mantuvo hasta la base de los testigos ZV-18 y ZV-20. Sin embargo, en el ZV-24 y ZV-27 se observó un aumento muy marcado del tamaño de grano por debajo del máximo de concentración A_2, manteniéndose relativamente estable hasta la disminución observada en el límite con la unidad arenosa inferior C y D, respectivamente. Las unidades C y D se caracterizaron por el incremento del tamaño hasta la base del testigo (Fig. 7.8). La unidad D mostró la mayor variabilidad, con importantes disminuciones del tamaño de grano magnético asociadas a los incrementos de coercitividad registrados en estos sedimentos.

Los testigos ZV-30 y CGPL-00-1 mostraron un comportamiento similar al descrito para el transecto N-S (Fig. 7.9).

Los datos de histéresis representados en el diagrama de Day sugieren que la mayoría de las muestras analizadas presentan un comportamiento PSD (Fig. 7.12). Esto sugiere que el tamaño medio de los minerales magnéticos de estos sedimentos se sitúa entre 1-15 µm. Estos resultados muestran una tendencia similar a la de la curva de mezcla SD+MD de Dunlop (2002a), aunque desplazada hacia la zona de influencia SD+SP (10 nm). La contribución de minerales de tamaño SP a la susceptibilidad de estos testigos es generalmente muy inferior al 10% (no mostrado). Esto sugiere que el desfase observado entre las curvas de

mezcla y los datos reales tiene un origen mineralógico provocado por el incremento de la relación B_{cr}/B_c debido a la contribución preferente a la B_{cr} de la componente de alta coercitividad descrita anteriormente (Day *et al.*, 1977; Nagata y Carleton, 1987; Walden *et al.*, 1999).

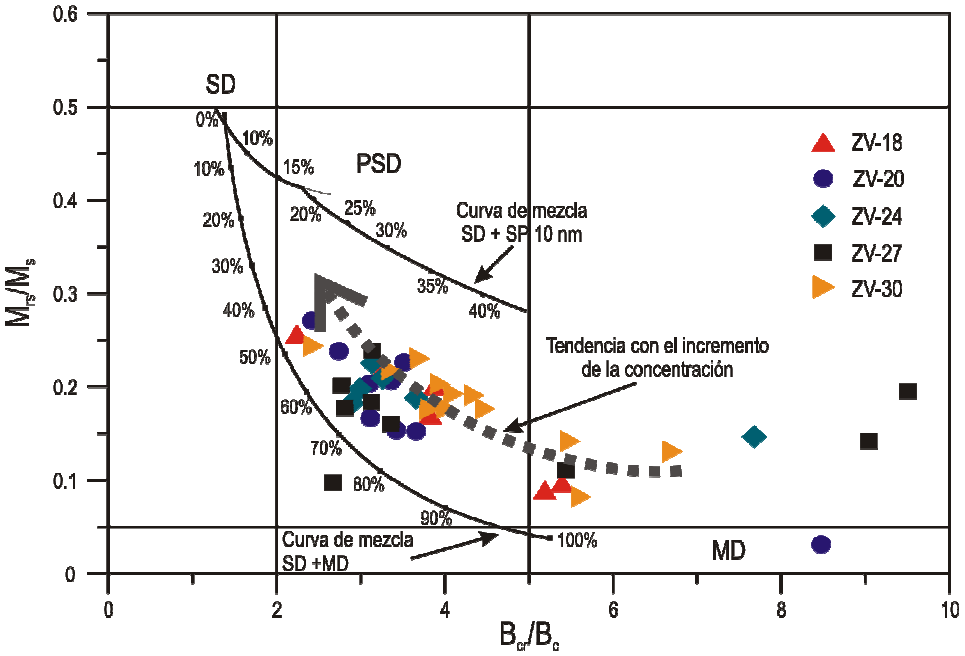


Figura 7.12. Representación en un diagrama de Day de los parámetros de histéresis de las muestras correspondientes a las 4 unidades identificadas en los testigos. Las líneas continuas se corresponden con los modelos de mezcla SD+MD y SD+ SP 10 nm de Dunlop *et al.*, (2002a; 2002b). La línea discontinua marca la tendencia observada con la profundidad de las muestras.

La evolución del tamaño con la profundidad mostrada por este diagrama es coherente con la del perfil de ARM/IRM, de modo que generalmente los menores tamaños se observaron en las zonas de alta concentración y viceversa. No se observaron diferencias significativas entre los distintos testigos analizados.

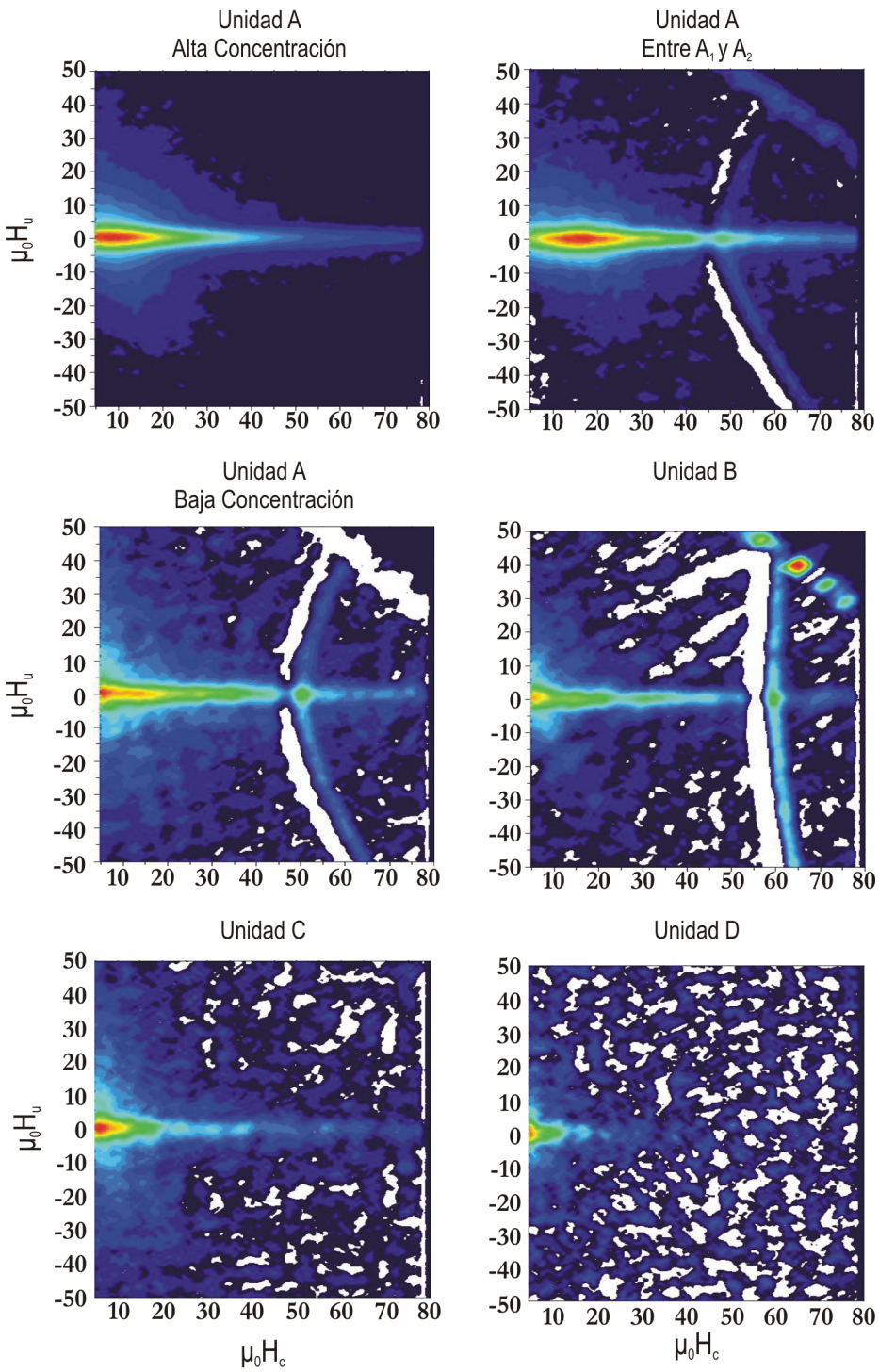


Figura 7.13. Diagramas FORC característicos de las 4 unidades litológicas identificadas en los testigos estudiados así como en las zonas de alta y baja concentración de minerales magnéticos de la unidad A.

Los diagramas FORC de las cuatro unidades sedimentológicas A-D (Fig. 7.13) mostraron un dominio de los minerales de baja coercitividad, de características coherentes con la magnetita. Las distribuciones se centran en valores de B_c inferiores a 20 mT, con valores ligeramente mayores en la zona de baja concentración bajo el pico A_1. Los diagramas FORC medidos hasta 1T no mostraron ninguna señal adicional de alta coercitividad, aunque, como ya se ha visto, la existencia de estos minerales se confirmó mediante el análisis de componentes y por los ciclos de histéresis abiertos por encima de 300 mT y constreñidos (Fig. 7.14).

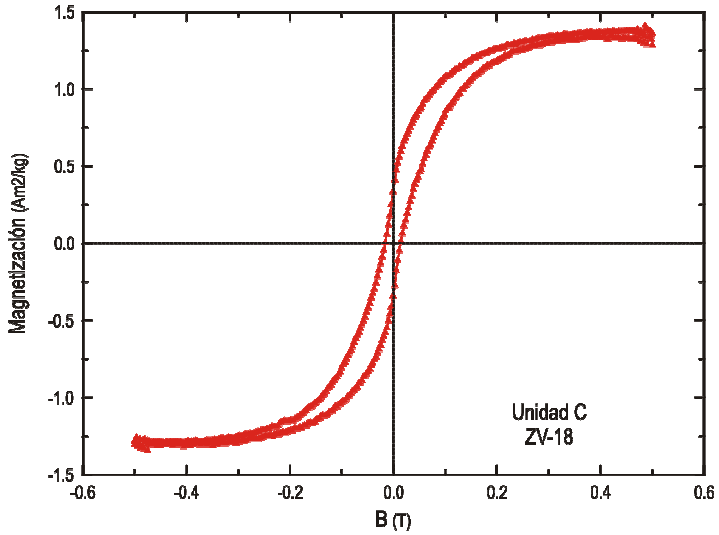


Figura 7.14. Ejemplo de un ciclo de histéresis constreñido. Esta característica, además de la separación observada entre las curvas a campos altos, es indicativa de una mezcla de minerales de alta y baja coercitividad.

Por otra parte, estos resultados apoyan la interpretación granulométrica previa basada en el perfil de ARM/IRM. Las zonas de alta concentración magnética muestran un dominio de los tamaños PSD, cuyos diagramas presentan contornos interiores cerrados y exteriores divergentes hacia B_c=0. Las muestras del intervalo de alta coercitividad bajo el pico A_2 de la unidad A, así como las del resto de las unidades mostraron un dominio de tamaños MD, con distribuciones próximas al origen y contornos divergentes (Fig. 7.13).

Finalmente, el hecho de que estos diagramas estén centrados en torno a B_u=0 descarta la existencia de efectos de interacción magnética significativos.

7.4.5. SEM

Las observaciones al SEM y FESEM mostraron la existencia simultánea de (oxihidr)óxidos de Fe y sulfuros de Fe (Figs. 7.15a-f y 7.16a-d), estos últimos de morfología generalmente framboidal y composición mayoritariamente pirítica. Los (oxihidr)óxidos de Fe detríticos mostraron frecuentemente signos de alteración y fragmentación (Figs. 7.15c-f), probablemente de origen diagenético. Los sulfuros de Fe aparecen normalmente en microambientes favorables a su formación, tales como cavidades de organismos en descomposición (Fig. 7.16a), espacios interplanares de filosilicatos (Fig. 7.16b) y el interior de esqueletos orgánicos (Fig. 7.16c). Las diferencias en las proporciones de Fe y S de estos sulfuros y los distintos tamaños de los cristales individuales de los framboides (Fig. 7.16c), son dos de los factores determinantes de la variabilidad morfológica observada, incluso en un mismo microambiente. Por otra parte, estas diferencias están causadas por la existencia de greigita (Fe_3S_4) (Fig. 7.16c), confirmada mediante análisis EDX. Generalmente, estos framboides ferrimagnéticos muestran un menor brillo en relación con los de pirita, interpretado como el resultado de la mayor dispersión de la energía debido al menor tamaño de los microcristales (Sagnotti *et al.*, 2005).

Además, se observaron frecuentemente reemplazamientos de glauconita, principalmente en carbonatos (Fig. 7.16d) y cavidades de minerales silicatados. Este mineral paramagnético no contribuye significativamente a la señal magnética, aunque su existencia es indicativa de condiciones reductoras, así como de bajas tasas de sedimentación.

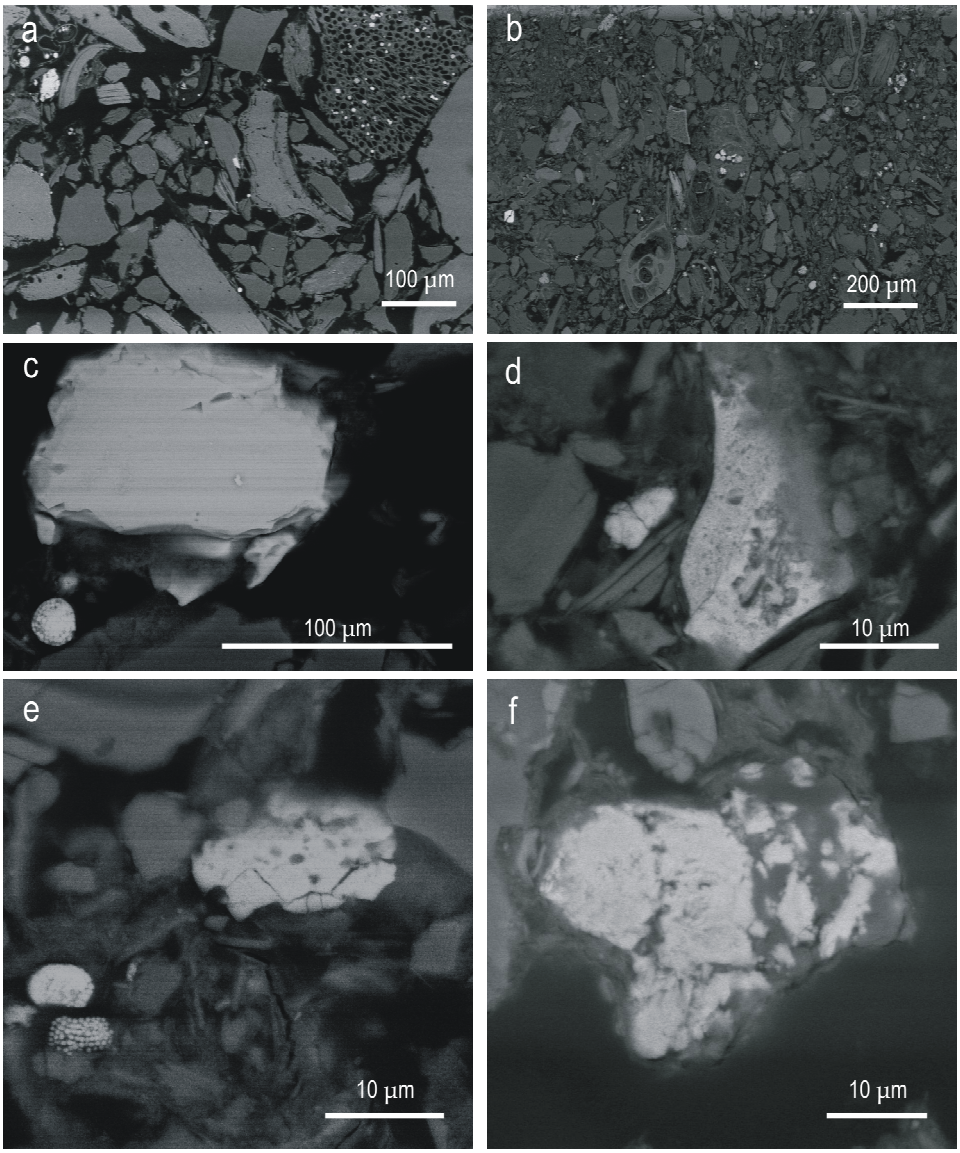


Figura 7.15. Micrografías de SEM operando en el modo BS. Vista general del sedimento de (a) una zona de alta y (b) baja concentración magnética. (c) Óxidos detríticos de Fe y Ti con composición Fe:Ti:O 20:16:64, (d) 15:9:76, (e) 10:12:78, (f) 26:0:74. Estos minerales muestran evidencias de alteración importante, como la fragmentación observada en c, e y f y las huellas de disolución de los minerales mostrados en d-f.

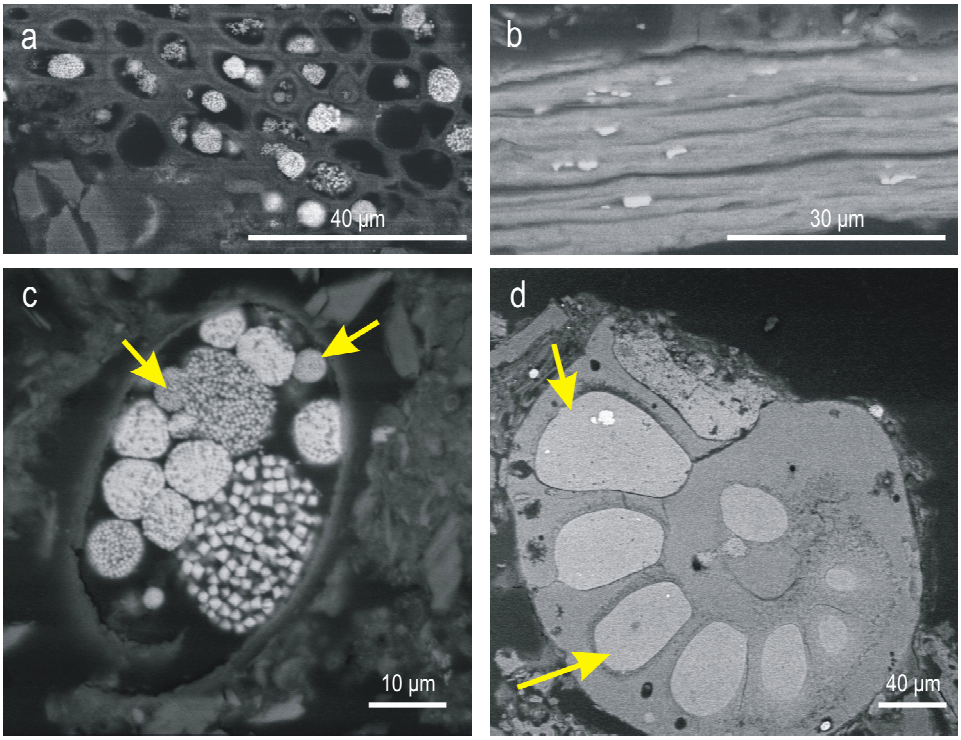


Figura 7.16. Micrografías de SEM operando en el modo BS. (a) Precipitación masiva de sulfuros de Fe en microambientes reductores generados en cavidades orgánicas en descomposición. (b) La neoformación de sulfuros de Fe se produce también en microambientes inorgánicos, como los espacios interplanares de filosilicatos. (c) Sulfuros de Fe de morfología framboidal en el interior de un esqueleto orgánico. La composición general de estos framboides es pirítica, con relaciones atómicas Fe:S típicamente entre 0.5 y 0.65. Las flechas muestran framboides de greigita cuya relación atómica Fe:S es aproximadamente 0.75. (d) Reemplazamientos de glauconita frecuentemente observados en restos carbonatados. La composición elemental aproximada de los reemplazos (flechas amarillas) es de 67% O, 13% Si, 11% Fe, 4% Al, 4% Mg, 1% K y <1% Ca. Las zonas no reemplazadas presentan una composición típica de $CaCO_3$ (64% O, 18% C y 18% Ca).

7.5. DISCUSIÓN

7.5.1. Evolución sedimentológica de la plataforma continental gallega desde el LGM

Durante el LGM el nivel del mar global se encontraba en un mínimo relativo en torno a -120 m. La zona de la plataforma correspondiente a la cota de -100 m, correspondiente a la localización de los testigos del transecto N-S, se

encontraba durante ese período muy próxima a la línea de costa. Las características sedimentológicas y composicionales de la unidad C sugieren que su origen está relacionado con el desarrollo de sistemas de playas y/o barreras arenosas costeras. Esta interpretación está apoyada por la granulometría arenosa de los sedimentos de esta unidad, su buena selección y la existencia de una laminación paralela, propia de un ambiente sedimentario de alta energía.

La existencia de una cantidad significativa de glauconitas apunta a un origen marino de estos sedimentos. La ausencia de bioclastos sugiere la existencia de un período de exposición subaérea de los mismos, probablemente durante el LGM, como consecuencia de la disolución del $CaCO_3$. Por otra parte, los sedimentos actuales de la plataforma continental gallega en la zona de estudio muestran una acumulación notable de este mineral en torno a -100 m de profundidad (Odin, 1988). El sustrato principal de formación de estos minerales es el $CaCO_3$, como demostró la correlación negativa encontrada por Lamboy y Odin (1975) entre ambos componentes. Este proceso también podría explicar la ausencia de bioclastos en estos sedimentos. Sin embargo, el elevado grado de madurez de las glauconitas situadas en torno a -100 m de profundidad (Fernández-Bastero *et al.,* 2000) sugiere un origen antiguo de las mismas, tratándose, por tanto, de glauconitas heredadas. De este modo, estos sistemas de playas o barreras arenosas costeras del LGM estarían constituidos por arenas relictas, correspondientes a ciclos eustáticos anteriores. Finalmente, es probable que estos sedimentos de la unidad C estén relacionados con los sedimentos relictos o *palimpsestos* ricos en glauconita descritos por Rey (2004) en la plataforma externa de Galicia, que este autor asocia con las superficies de erosión regresivas del nivel marino.

La existencia de esta unidad en todos los testigos del transecto N-S, exceptuando el ZV-27, es indicativa de una amplia extensión lateral de estos sistemas costeros durante el LGM y el comienzo del período transgresivo posterior. Además, la tendencia granodecreciente observada hacia el N sugiere, considerando una morfología costera principalmente lineal en esa época (Ferrín, 2005), la existencia de un transporte neto en esa dirección. Esto es coherente con

los mecanismos de transporte existentes actualmente, de los cuales el más destacado es el provocado por la influencia de las tormentas procedentes del S. Además, la caracterización de la dinámica atmosférica del Atlántico Norte durante el LGM, obtenida mediante modelos de acoplamiento atmosférico-oceánico-criosférico (Egli, 2003), ha demostrado que la circulación dominante durante esta época se caracterizaba por el dominio de vientos de componente sur , en lugar de los vientos del oeste dominantes bajo condiciones actuales, lo que también apoya este razonamiento.

Las gravas siliciclásticas y muy redondeadas pre-Holocenas de la unidad D, detectadas únicamente en el testigo ZV-27, se corresponderían con un ambiente fluvial, de características muy locales. Este depósito se correspondería con el paleocauce descrito por (García-García, 2001) para la Ría de Vigo durante el LGM.

La inundación durante el ascenso del nivel del mar posterior al LGM se pone de manifiesto por el comienzo de la sedimentación de la unidad B. Estos sedimentos ricos en gravas y arenas gruesas bioclásticas, así como en glauconitas, presentan características similares a los descritos en esta zona como correspondientes al cortejo sedimentario transgresivo (TST) (Lamboy, 1976; Rey, 1993). Según esta interpretación se trata, por tanto, de sedimentos relictos de tipo *palimpsesto,* retrabajados durante el ascenso del nivel del mar. Los fragmentos bioclásticos corroboran su origen marino, y su preservación pone de manifiesto la generación de este depósito durante el último hemiciclo eustático. Esta acumulación de sedimentos gruesos, principalmente bioclásticos, sería el resultado de su segregación bajo condiciones hidrodinámicas de alta energía, como las originadas durante los episodios de tormenta. Así, los sedimentos más gruesos serían transportados hacia la costa, mientras que los más finos serían transportados mar adentro, tal como ocurre hoy día (Dias *et al.,* 2002b). Esta interpretación se ve apoyada por la presencia de las secuencias granodecrecientes asociadas a tormentas descritas en el testigo ZV-20, de características similares a las registradas en el estuario de La Gironde, en Francia (Arbouille *et al.,* 1985; Cirac *et al.,* 2000; Lesueur *et al.,* 2002).

La aparición de esta unidad en todos los testigos, con excepción del ZV-27, pone de manifiesto nuevamente que se trata de un depósito con una gran extensión lateral. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante exploración sísmica en esta zona identifican estos sedimentos como acumulaciones locales de escasa continuidad lateral (Ferrín, 2005). Es probable que esta aparente contradicción se deba al escaso espesor que presentan estos sedimentos, con valores máximos en estos testigos de aproximadamente 1 m. De este modo, y dada la insuficiente resolución de las técnicas sísmicas empleadas para detectar estos espesores, su identificación se vería limitada, observándose únicamente las acumulaciones más importantes.

Finalmente, la unidad A, de edad más reciente y textura principalmente fangosa estaría relacionada con las etapas más estables del Holoceno, y con un nivel del mar relativamente estable y próximo al actual. El comienzo de la sedimentación de esta unidad, obtenido mediante extrapolación lineal a partir del nivel más antiguo datado en la misma, se sitúa en torno a 5.000 años para el ZV-20, 7.000 años para el ZV-30 y 9.000 años en el ZV-27. La estabilización del nivel del mar en esta zona se estima entre 5.000 y 6.000 años BP (Durán, 2005). Este valor es coherente con las edades obtenidas para los testigos ZV-20 y ZV-30. El desarrollo de esta unidad en el testigo ZV-30 unos 1.000 años antes está probablemente asociado a su mayor profundidad y su localización en el *Deposito Fangoso de Galicia*. La incertidumbre del modelo de edad no justifica la antigüedad de dicha unidad en el testigo ZV-27, sobre todo teniendo en cuenta la menor profundidad del sitio de muestreo de este testigo. El desarrollo de este depósito fangoso más antiguo se explica por su proximidad al cauce fluvial de la Ría de Vigo durante el LGM (García-García, 2001), como parece indicar la presencia de los sedimentos fluviales subyacentes. Es muy probable, por tanto, que en las etapas iniciales de inundación marina de la transgresión Flandriense se desarrollase en esta zona un sistema estuárico. Estos ambientes se caracterizan por su elevada capacidad para retener sedimentos fangosos, debido principalmente a los fenómenos de floculación de arcillas derivados de la mezcla de aguas dulces y

salinas, así como por la interacción entre los fangos y la materia orgánica, especialmente abundante en los estuarios. El elevado contenido en C orgánico de este testigo, en comparación con los demás, estaría relacionado asimismo con el desarrollo de este sistema estuárico.

7.5.2. Origen de la señal magnética de los sedimentos de la plataforma desde el Pleistoceno Superior hasta la actualidad

Con el objetivo de discriminar el origen detrítico, diagenético y/o biogénico de la señal magnética observada se han considerado conjuntamente los resultados de las observaciones y análisis microscópicos, junto con los resultados termomagnéticos y el análisis de componentes basado en la adquisición de la IRM. Estos datos sugieren que las titanomagnetitas constituyen el contribuyente mayoritario del conjunto magnetomineralógico a la señal magnética registrada en estos testigos. La morfología y el tamaño de los (oxihidr)óxidos observados al SEM, claramente dentro del rango MD, apuntan a un origen principalmente detrítico. Sin embargo, tanto el diagrama de Day (Fig. 7.12) como los diagramas FORC (Fig. 7.13) sugieren un dominio de los minerales de estado de dominio PSD. Es probable que este tamaño magnético sea el resultado del elevado grado de fragmentación observado en las micrografías de estos (oxihidr)óxidos (Figs. 7.15c-f). Esta fragmentación es probablemente de origen diagenético, a juzgar por la morfología difusa de los bordes de los fragmentos visualizada al SEM (Fig. 7.15c-f). Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el modo de electrones retrodispersados del SEM permite observar con facilidad minerales de tamaños mayores de 1 µm, mientras que los menores, aunque sean más abundantes, son prácticamente indetectables en este modo (Rubio *et al.*, 1999).

La unidad A es la que registra la mayor parte de la variabilidad de las propiedades magnéticas durante el Holoceno. La buena correlación positiva existente entre el perfil de Ti, empleado habitualmente como indicador de aporte continental (Canfield, 1997; Thomson *et al.*, 1998), y las propiedades magnéticas dependientes de la concentración en esta unidad, apoyan la interpretación previa

de un importante control detrítico de la señal magnética en estos sedimentos. Asumiendo que la variabilidad detrítica está controlada principalmente por cambios ambientales naturales, es posible emplear las variaciones registradas en las propiedades magnéticas como elementos identificativos de dichos fenómenos, y por tanto como herramienta de correlación en la plataforma.

La presencia de sulfuros de Fe en estos sedimentos (Fig. 7.16a-c) es indicativa de la existencia de procesos redoxomórficos de disolución y/o autigénesis de minerales magnéticos (Berner, 1970; Froelich *et al.,* 1979; Berner, 1980; Canfield y Berner, 1987; Robinson y Sahota, 2000). Estos minerales se originan como consecuencia de la disolución reductiva de los (oxihidr)óxidos de Fe durante la diagénesis temprana en ambientes de elevado aporte orgánico. Un aporte de C orgánico en torno al 1% es suficiente para que se den estos fenómenos, como demuestra la existencia de los sulfuros de Fe en estos sedimentos. La existencia de estos procesos podría enmascarar, e incluso eliminar por completo, la firma detrítica del sedimento. Por tanto, la interpretación paleoambiental de la señal magnética observada debe considerar el impacto de estos efectos sobre los minerales magnéticos del sedimento.

El producto final de la alteración de los óxidos y oxihidróxidos magnéticos bajo condiciones reductoras es la pirita (FeS_2) (Berner, 1970; Berner, 1980; Berner, 1984). Sin embargo, su precipitación tiene lugar generalmente mediada por una serie de sulfuros de Fe precursores, que van desde el monosulfuro de Fe amorfo, hasta sulfuros de Fe con comportamiento ferrimagnético, como la greigita y la pirrotina (Berner, 1970; Canfield y Berner, 1987; Roberts y Turner, 1993). La greigita es el mineral más frecuentemente encontrado en sedimentos marinos, sugiriéndose incluso su responsabilidad en la intensificación magnética observada en los sapropeles del Mediterráneo (Roberts *et al.,* 1999). Los resultados de EDX han demostrado que la composición de los sulfuros encontrados en estos sedimentos presenta relaciones Fe/S próximas a la estequiometría de la greigita (0.75). Estos sulfuros aparecen generalmente asociados a microambientes ricos en materia orgánica, y por tanto susceptibles de

generar condiciones localmente muy reductoras con una influencia espacial moderada. Sin embargo, dado que las propiedades magnéticas presentan una gran sensibilidad a concentraciones traza de los minerales magnéticos, y puesto que la remanencia magnética de la greigita es ligeramente inferior que la de la magnetita (Roberts, 1995), es necesario considerar la posibilidad de que la greigita ejerza una influencia significativa sobre la señal magnética registrada. Sin embargo, las curvas termomagnéticas y la relación SIRM/κ no han permitido demostrar una contribución mayoritaria de este mineral a la señal magnética en ningún nivel de los testigos estudiados.

Otra fuente potencial de minerales magnéticos en sedimentos marinos de elevado contenido orgánico la constituyen las magnetobacterias (Blakemore, 1975; Stolz *et al.,* 1986; Maher y Hounslow, 1999). Estos microorganismos capaces de sintetizar magnetita, e incluso greigita, de tamaños muy reducidos (en el rango SD), han sido identificados en numerosos ambientes como los responsables de las intensificaciones magnéticas generalmente asociadas a los frentes redox (Petersen *et al.,* 1986; Karlin *et al.,* 1987). Sin embargo, los sedimentos analizados no han mostrado signos de la existencia de estos minerales. Su existencia, sin embargo, no se puede descartar debido a las limitaciones de las técnicas empleadas para su detección (SEM, FORCs, relación de Wohlfarth).

7.5.3. Diagénesis progresiva

Aunque los niveles de C orgánico registrados en estos sedimentos, generalmente entre el 0.5-1%, son menores que los que se obtienen en otros sistemas influenciados por la existencia de fenómenos de afloramiento como Namibia, Perú e incluso las adyacentes Rías Baixas, donde es frecuente encontrar valores de C orgánico superiores al 5%, suficientes para desarrollar fenómenos diagenéticos de importancia significativa.

En este sentido, la tendencia decreciente del TOC con la profundidad podría estar determinada por un cambio en la producción orgánica, de tal modo que su valor fuese más importante en periodos recientes. Este incremento parece

que ha podido producirse como consecuencia de una intensificación del afloramiento en los últimos 1000 años (Monge-Soares, 1993; Diz *et al.*, 2002). La disminución del contenido en sedimentos fangosos con la profundidad, los cuales suelen estar enriquecidos en materia orgánica, es otro factor que contribuye al descenso de C orgánico observado con la profundidad. Por otra parte, el perfil creciente de TS indica que se ha producido una neoprecipitación de S en fase sólida, más importante cuanto mayor es la profundidad. Este proceso tiene lugar a expensas del C orgánico (Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1980). La degradación diagenética de este componente, es por tanto, otro factor que contribuye al empobrecimiento en C orgánico con la profundidad. Este empobrecimiento es un proceso continuo en el tiempo, lo que probablemente justifica el mayor enriquecimiento en S de las zonas más profundas.

Según Berner (1980), una situación de diagénesis en estado estacionario puede ajustarse a una función exponencial decreciente. En la figura 7.17 se muestran los resultados de dicho ajuste al perfil de concentración de minerales magnéticos de los testigos analizados, representada por la SIRM normalizada al contenido en carbonato y tipificada. Esta función exponencial decreciente es equivalente a una situación de disolución reductiva de los (oxihidr)óxidos magnéticos como consecuencia del establecimiento de condiciones reductoras durante la evolución diagenética temprana en estado estacionario.

Los coeficientes de determinación r^2 de estos ajustes oscilaron entre 0.7 y 0.8, constituyendo un buen ajuste teniendo en cuenta que la condición de estado estacionario es muy restrictiva al tratar con un sistema natural dinámico, como es la plataforma continental gallega. El aumento de la importancia con la profundidad de los fenómenos de disolución se refleja en la amplitud decreciente de los picos de concentración magnética hacia la base de la unidad A. La escasa disminución que presentan los mismos picos en la HIRM, parámetro proporcional a la concentración de hematites y goetita, es coherente con esta interpretación. La menor sensibilidad de estos minerales, o al menos de sus propiedades magnéticas, a la disolución diagenética (Karlin y Levi, 1983; Leslie *et al.*, 1990a; Leslie *et al.*,

1990b; Robinson *et al.*, 2000; Funk *et al.*, 2004) es la responsable de que esta disminución de la amplitud de la HIRM con el progreso de la disolución sea de menor importancia.

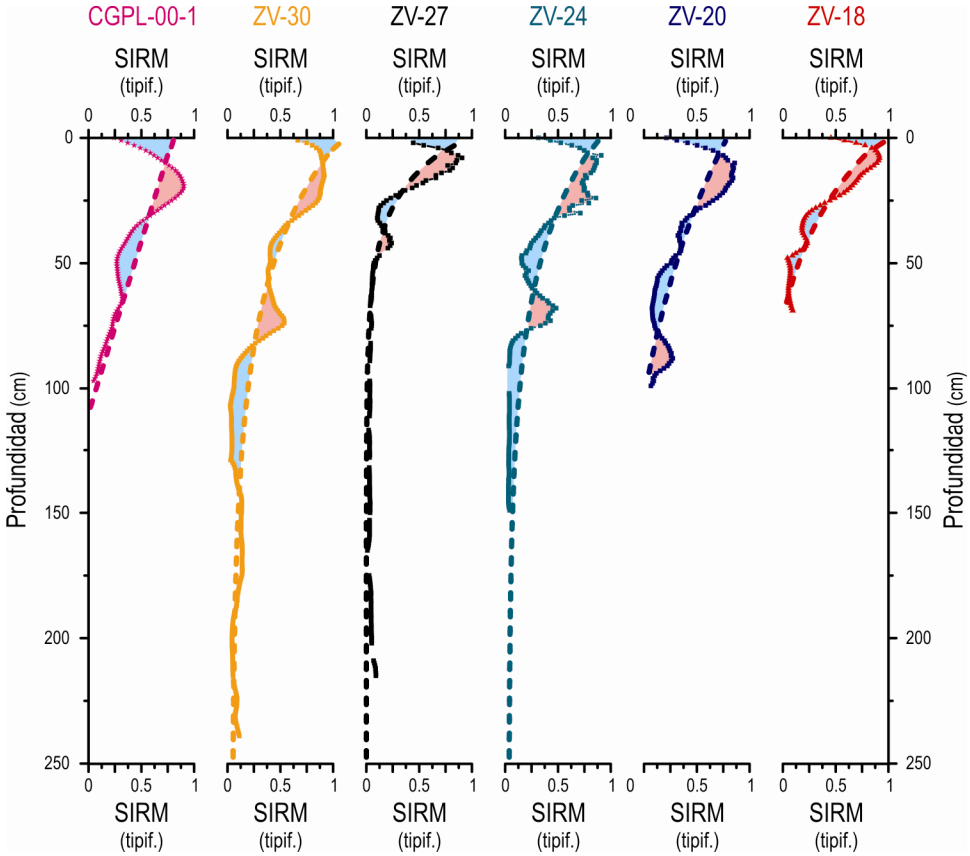


Figura 7.17. Interpretación diagenética de la evolución vertical de los parámetros magnéticos dependientes de la concentración. La línea discontinua representa el ajuste de las curvas a una función exponencial decreciente análoga al modelo definido por Berner (1980) para una situación de diagénesis en estado estacionario.

Por debajo de cierto umbral crítico de profundidad, el incremento progresivo de la importancia de estos fenómenos provoca la eliminación completa de la señal detrítica original. La señal magnética de fondo observada en estos niveles está controlada probablemente por la existencia de inclusiones de minerales ferrimagnéticos en silicatos, protegidos por tanto de las condiciones reductoras, así como por minerales de gran tamaño, cuya tasa de disolución es mucho menor que la de los minerales SD y PSD.

Según este modelo general, los niveles cuya concentración de minerales magnéticos esté por debajo de la curva de ajuste se corresponderían con eventos reductores, probablemente relacionados con una intensificación de los fenómenos de afloramiento y/o del aporte continental de nutrientes. Por el contrario, los niveles cuya concentración es superior a la predicha por el ajuste estarían relacionados con periodos de mayor aporte detrítico, relacionados con un aumento de la humedad y por tanto de la escorrentía continental, responsable de su transporte a la plataforma.

7.5.4. Interpretación paleoclimática de la señal magnética durante el Holoceno

Considerando las características magnéticas del sedimento dentro del contexto temporal proporcionado por el modelo de edad propuesto, se pone de manifiesto que los picos de concentración de la unidad A se producen de manera aproximadamente coetánea, especialmente durante los últimos *ca.* 2.500 años (Fig. 7.18). El ZV-30 mostró un desfase temporal del pico A_2 respecto al resto de los testigos de unos 1.500 años. Dado que en el ZV-30 solo existen dos dataciones radiométricas esta diferencia se atribuye a la escasa resolución del modelo de edad para este testigo. Se ha considerado oportuno, considerando la buena correlación de los picos atendiendo a sus propiedades magnéticas, incluir como punto de ajuste el pico A_2, cuya edad se asigna al RWP por correlación con los otros testigos.

Estos máximos muestran una correlación evidente con los dos períodos cálidos más recientes registrados en el Holoceno (Fig. 7.18), el Período Cálido Medieval (MWP) y el Período Cálido Romano (RWP) (Lamb, 1985), cuyas temperaturas medias estimadas a partir de registros paleoclimáticos de la zona se situaban entre 1.9ºC y 2.2ºC por encima de las actuales (Martínez *et al.*, 1999).

El aumento del aporte detrítico responsable de los máximos de concentración de minerales magnéticos tiene su causa más probable en el efecto combinado de los factores naturales y antropogénicos acontecidos en esta región

durante esos periodos. Desde el punto de vista antropogénico, las condiciones climáticas favorables permitieron el desarrollo de una importante actividad humana en la zona (Muñoz-Sobrino *et al.*, 2005). Durante el RWP, la ocupación romana del NW de Iberia produjo un aumento de la actividad agrícola, así como el desarrollo de una importante industria minera y metalúrgica, que dio lugar a una deforestación masiva (Bauer-Manderscheid, 1991; Gutiérrez-González *et al.*, 1993; Muñoz-Sobrino *et al.*, 2005). En el MWP, la concentración en el NW de Iberia de las poblaciones cristianas en conflicto con los musulmanes del sur (Bermejo *et al.*, 1982) dio lugar nuevamente a una nueva reducción masiva del área forestal. Esta alteración antrópica combinada con el aumento de precipitaciones registrado en el RWP y en el MWP (Martínez-Cortizas, 1999), dan lugar a un aumento del aporte sedimentario de origen fluvial a la plataforma. En este sentido, Dias *et al.* (2000) cita numerosas evidencias de aporte terrígeno a la plataforma incrementado durante el siglo X d.C. La observación de un incremento en las tasas de sedimentación de los depósitos de limo de la plataforma norte portuguesa confirma dicha afirmación (Drago *et al.*, 1995). Estos periodos coincidirían aproximadamente con la máxima concentración de minerales magnéticos observada en los testigos analizados durante el MWP.

Por otra parte, la prevalencia de los vientos de componente sur durante el período 975 cal. BC hasta 1000 cal. AD propuesta por Diz *et al.*, (2002) tiene un efecto doble. En primer lugar permiten el desarrollo de la denominada Corriente Ibérica hacia el Polo (IPC) (Haynes y Barton, 1990), constituida por aguas cálidas y pobres en nutrientes de origen subtropical (Álvarez-Salgado *et al.*, 2003), cuyo establecimiento potencia el transporte de los sedimentos aportados por los ríos del sur a la plataforma, alcanzando por tanto latitudes más septentrionales. En segundo lugar, la advección del agua hacia la costa provoca su hundimiento y posterior transporte hacia la plataforma por el fondo (Castro *et al.*, 1997). Es probable que bajo estas condiciones se produzca una exportación moderada de sedimento desde las rías, que generalmente actúan como trampa de sedimentos, constituyendo una fuente de sedimentos a la plataforma. Estos factores

contribuirían de este modo al aumento de la concentración de minerales magnéticos observada en los sedimentos de la plataforma gallega durante el RWP y MWP.

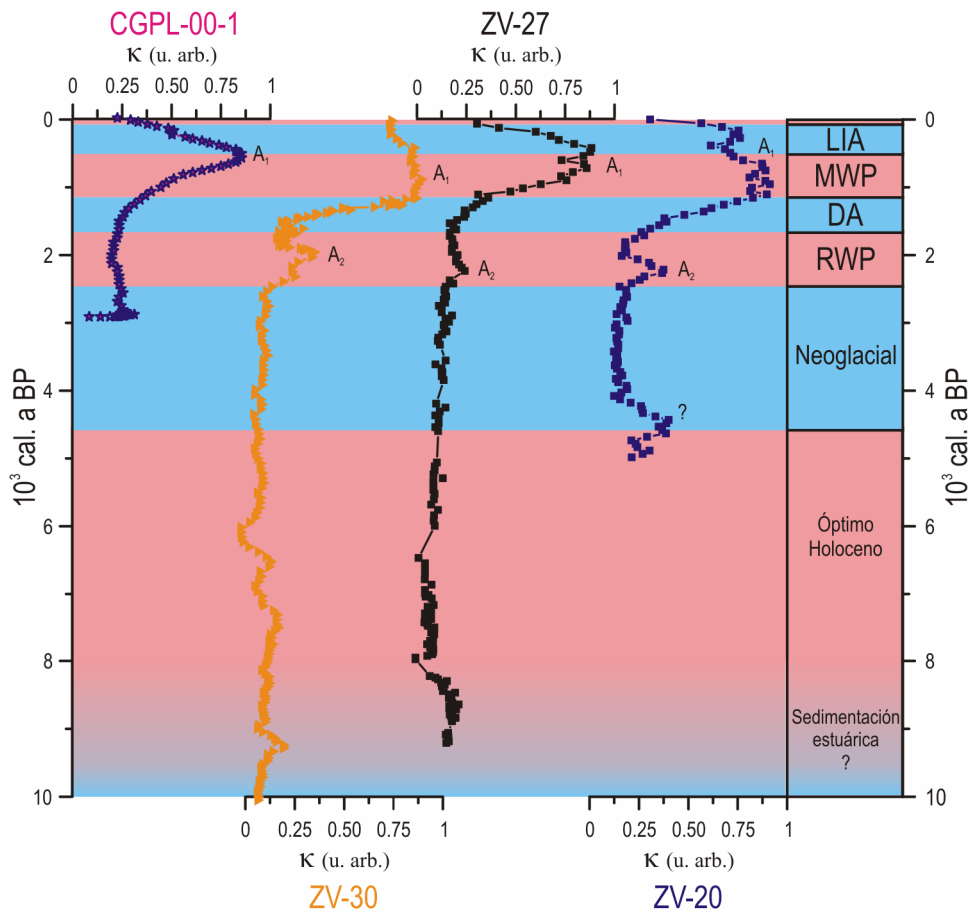


Figura 7.18. Correlación de la señal magnética dependiente de la concentración con los eventos climáticos identificados en el Holoceno. Los máximos de concentración se registran en períodos cálidos asociados a un mayor aporte detrítico debido al incremento de la descarga fluvial. Dado que en el ZV-30 solo existen dos dataciones radiométricas se ha considerado oportuno incluir como punto de ajuste el pico A_2, cuya edad se asigna al RWP por correlación con los otros testigos.

Durante estos periodos, la mayor presencia del Agua Central Atlántica Nororiental de origen subtropical ($ENACW_{st}$) durante las condiciones de afloramiento (Pena, 2003), como consecuencia del desplazamiento del frente polar hacia el N durante las épocas cálidas, favorece la preservación de la señal magnética. Esta rama de la ENACW presenta un menor contenido en nutrientes

que el de su equivalente subpolar (Castro *et al.*, aceptado; Nieto-Cid, 2005). Consecuentemente, las menores tasas de producción orgánica, en comparación con un afloramiento de $ENACW_{sp}$, dan lugar al desarrollo de condiciones redox en el sedimento más favorables a la preservación de los (oxihidr)óxidos magnéticos. Por otra parte, el C orgánico aportado por los ríos suele ser de carácter más refractario (Kao *et al.*, 2004), con lo cual su degradación es más lenta, permitiendo así una mayor resistencia de estos minerales a la disolución reductora. Además, la degradación lenta de este tipo de C orgánico podría estar relacionada con la presencia de greigita en estos niveles, tal como describen Kao *et al.*, (2004).

En el ZV-20 destaca la existencia de un incremento en torno a 4.500-5.000 cal. a. BP de la concentración de minerales magnéticos. Este período se corresponde con la última fase del Óptimo Holoceno o "Hipsitermal" (Deevey y Flint, 1957). La mayor humedad de este período explicaría nuevamente este incremento, como consecuencia de un mayor aporte de minerales detríticos debido a un aumento de los aportes continentales. Por otra parte, la localización de este pico en el límite con la unidad B, caracterizada por la acción de sucesivos eventos de tormentas, sugiere que este aumento puede deberse, al menos en parte, a una mayor removilización y oxigenación de los sedimentos debido a estos procesos de alta energía.

Finalmente, hacia la base de los testigos más meridionales, próximos a la transición con la unidad B y D, se observan pequeños incrementos de concentración de minerales magnéticos (Fig. 7.18) cuyos límites temporales entre 6.500 cal. a. BP y 9.500 cal. a. BP se pueden establecer con más precisión considerando las dataciones a 7.450 cal. a. BP del ZV-30 y 9.060 cal. a. BP del ZV-27. En este mismo periodo, Birks y Koç (2002) describen un incremento de las temperaturas superficiales estivales de las aguas del Atlántico Norte de unos 3-5ºC. De este modo, el incremento de los minerales magnéticos en este período estaría relacionado nuevamente con un mayor aporte detrítico debido a la mayor escorrentía continental e incremento de la descarga fluvial como consecuencia del

aumento de la humedad ocasionado por la elevación de la temperatura superficial marina. Además, es probable que esta zona desarrollase unas condiciones oceanográficas más estuáricas durante este período. Esto sería consecuencia de la localización de esta zona en las cercanías del paleocauce de la ría de Vigo (García-García, 2001), así como a un nivel del mar más bajo correspondiente a este período de la transgresión Flandriense (Durán, 2005). Bajo estas condiciones se favorece la sedimentación de los fangos, lo que explicaría que únicamente estos testigos presenten un registro tan completo del Holoceno, y por tanto que sean los únicos en los que se registre este periodo cálido inicial.

La disminución de la concentración de minerales magnéticos durante la LIA y el período Neoglacial estaría potenciada, además de por la disminución de los aportes detríticos, por un aumento de la actividad reductora diagenética. Esto es consistente con el desarrollo de los fenómenos de afloramiento descritos por Álvarez *et al.*, (2005) para esta época, coincidentes con estados atmosféricos de NAO positiva dominante.

7.6. CONCLUSIONES

La integración de técnicas sedimentológicas, magnéticas y geoquímicas, junto con el elevado poder de resolución de los análisis magnéticos y geoquímicos en continuo, han permitido conocer los factores determinantes de la evolución sedimentaria de la plataforma continental del SW de Galicia desde el Pleistoceno superior hasta la actualidad.

Desde un punto de vista sedimentológico, los sedimentos de la plataforma se componen de 4 unidades características: la unidad A corresponde a un medio marino estable, de baja energía. La unidad B es característica de un medio marino de alta energía, interpretado como correspondiente a un nivel del mar más bajo, y por tanto más expuesto a la acción de las tormentas, correspondiente a la etapa transgresiva del último hemiciclo eustático. La unidad C es coetánea o anterior al LGM y se formó probablemente bajo condiciones de

exposición subaérea en un sistema de playas o barreras arenosas costeras. La tendencia granodecreciente de esta unidad hacia el norte sugiere que durante el LGM dominaban los procesos de transporte en esa dirección, probablemente provocados por la acción frecuente de tormentas procedentes del sur. Finalmente, la unidad D es un conglomerado de gravas y arenas gruesas siliciclásticas interpretadas como de origen fluvial.

La elevada producción primaria característica de esta zona es responsable de los niveles moderados de C orgánico registrados en los sedimentos. La oxidación postdeposicional de esta materia orgánica da lugar al establecimiento de condiciones reductoras en el sedimento, evidenciadas por la existencia de piritas framboidales, principalmente en el interior de microambientes.

Desde un punto de vista diagenético destacan dos comportamientos diferenciados. El primero de ellos se interpreta como correspondiente a períodos de menor aporte detrítico continental, favoreciendo la rápida disolución diagenética de los escasos minerales magnéticos del sedimento. El segundo comportamiento identificado parece estar causado por un estado más avanzado de la progresión diagenética con el tiempo, cuyo modelo más simple obedece a la ecuación de diagénesis en estado estacionario de Berner (1980). Esta interpretación se ve apoyada por la amplitud decreciente de los picos de concentración magnética en la vertical, así como por el aumento progresivo de la concentración de S asociado a la disminución de TOC con la profundidad. Este efecto diagenético tiene su máxima expresión al sur del área de estudio, y disminuye hacia la plataforma externa y hacia el N.

Sin embargo, estos procesos diagenéticos tempranos no han alcanzado una intensidad suficiente como para eliminar totalmente la señal magnética detrítica. Esto ha permitido la identificación de hasta 4 eventos de elevado aporte continental a la plataforma. Las edades estimadas de los dos más recientes han permitido correlacionarlos con el MWP y el RWP. De este modo se confirma el

mayor aporte terrígeno a la plataforma durante estos períodos cálidos, causado por una mayor descarga fluvial y potenciado por el incremento de la actividad agrícola y minera durante estos períodos de bonanza climática. Alrededor de 4.000-5.000 a BP se registra otro período de alto aporte detrítico, probablemente relacionado con el fin del período cálido Hipsitermal. Por último, el registro Holoceno más completo de los testigos más meridionales registra un nuevo incremento de la concentración magnética coincidente con el período cálido descrito para el Atlántico Norte en la etapa inicial-media del Holoceno (Birks y Koç, 2002). Además, dado el carácter fluvial de la unidad D (base del ZV-27) es probable que durante esta época se hayan desarrollado condiciones estuáricas en esta zona, con la consiguiente sedimentación de finos potenciada por los fenómenos de floculación característicos de estos ambientes.

Estos resultados confirman la validez de la integración de técnicas sedimentológicas, geoquímicas y de magnetismo ambiental para el estudio de los procesos climáticos. La sensibilidad de las propiedades magnéticas a los fenómenos diagenéticos ha permitido detectar un efecto doble. Por un lado, los períodos de menor aporte continental se caracterizan por un mayor grado de disolución diagenética, como consecuencia de una menor concentración inicial de minerales magnéticos. Por otro lado, la progresión continuada de los fenómenos diagenéticos da lugar a que por debajo de una determinada profundidad umbral se borre prácticamente toda la señal magnética original, limitando por tanto la aplicación de estas técnicas en estas zonas.

Sumario

Capítulo 8

Capítulo 8

Sumario

El estudio de alta resolución de los sedimentos marinos Cuaternarios de las Rías de Vigo, Pontevedra y de su plataforma continental adyacente, ha puesto de manifiesto la existencia de un control climático, diagenético y antropogénico sobre la variabilidad vertical de las propiedades magnéticas de estos sedimentos.

Las Rías de Vigo y Pontevedra han mostrado una zonación diagenética vertical de características magnéticas muy definidas. Esta zonación es el resultado del elevado aporte de C orgánico a estos sedimentos, como consecuencia de la elevada producción primaria de las Rías debido a la presencia estacional en esta zona de la Península Ibérica de fenómenos de afloramiento costero. La oxidación de esta materia orgánica durante el enterramiento provoca el establecimiento de condiciones reductoras que dan lugar a la disolución de los óxidos y oxihidróxidos de Fe detríticos, con la consecuente disminución de las propiedades magnéticas dependientes de la concentración.

Se han identificado tres zonas de características diagenéticas diferentes en los sedimentos de las rías:

La zona superior es la más similar al estado del conjunto magnetomineralógico inicial, estando dominada su señal magnética por fases mineralógicas blandas de características coherentes con las de las magnetitas y titanomagnetitas. La disolución de los óxidos y oxihidróxidos de Fe magnéticos se restringe casi exclusivamente a las cercanías de microambientes restringidos, ricos en C orgánico. Este carácter local de estos fenómenos ejerce un efecto mínimo sobre la concentración, composición y granulometría del conjunto magnetomineralógico.

La zona intermedia muestra la mayor variabilidad del conjunto magnetomineralógico de estos sedimentos. En ella la concentración disminuye rápidamente en intervalos de espesor centimétrico a decimétrico. Simultáneamente se produce un cambio composicional, dominando en este nivel las fases magnéticas de alta coercitividad, como la hematites y/o la goetita. Además, en esta zona se observa una precipitación masiva de sulfuros de Fe, principalmente pirita de morfología framboidal. Este nivel se caracteriza asimismo por la aparición por primera vez de una fase magnética de alta coercitividad y características típicamente SD, identificada como greigita. Este mineral se sintetiza en este nivel como un precursor de la formación de pirita, el sulfuro de Fe estable bajo estas condiciones reductoras.

La zona inferior se caracteriza por la ausencia prácticamente completa de minerales magnéticos. El valor de fondo registrado en la señal magnética a este nivel se debe probablemente a la existencia de óxidos y/o oxihidróxidos de Fe magnéticos contenidos en inclusiones en silicatos, y por tanto, protegidos de las condiciones reductoras dominantes a este nivel. A más profundidad en esta zona se observó

un incremento de la señal magnética asociado a la zona de oxidación anaerobia del metano. Este incremento de concentración es probable que se deba a la autigénesis de greigita en estos ambientes.

Las diferencias observadas en la zonación diagenética vertical de los sectores externo, medio e interno de las rías se relacionaron con parámetros hidrodinámicos, geomorfológicos y sedimentológicos. En particular, la zona superior de los sedimentos, de mayor concentración de óxidos y oxihidróxidos magnéticos, aumenta su espesor hacia las zonas externas de las rías. La resuspensión periódica de los sedimentos como consecuencia de la acción del oleaje, así como un mayor período de resedimentación en zonas con una mayor lámina de agua son los factores principales que determinan estas diferencias observadas en sentido longitudinal al eje de las rías.

La existencia de una zonación similar en las dos rías estudiadas sugiere que este comportamiento constituye un patrón natural característico de los ambientes de Ría. Este patrón general muestra una alteración de gran importancia en las proximidades de ambientes con una importante influencia antropogénica. En particular, la ruptura de esta tendencia natural en los sedimentos próximos a un relleno portuario en la Ría de Vigo ha demostrado la utilidad de estos estudios ambientales en la detección de impactos antropogénicos en el medio. Este efecto se relaciona con una alteración de las condiciones ambientales naturales, en contraposición con otro tipo de estudios basados en la detección de partículas contaminantes introducidas en el sistema.

En la plataforma continental adyacente a las Rías Baixas se demostró que la señal magnética está controlada principalmente por los procesos detríticos. Esta señal detrítica está modulada de forma importante por la existencia de procesos diagenéticos redoxomórficos. Esto permitió el reconocimiento de una influencia climática significativa en la evolución temporal de las propiedades magnéticas de estos sedimentos. Este control climático consiste en el incremento del aporte detrítico continental durante las épocas cálidas. Esto es una consecuencia del

aumento de la escorrentía superficial derivado del aumento de la humedad bajo estas condiciones climáticas.

En general, la importancia de los efectos diagenéticos observados aumenta con la profundidad. Se observó además la existencia de períodos de mayor influencia diagenética frente a detrítica y viceversa. Esta alternancia está relacionada probablemente con diferentes condiciones oceanográficas en la plataforma. De este modo, las épocas cálidas se caracterizan por un aporte detrítico incrementado y un menor aporte de C orgánico lábil a los sedimentos, como consecuencia del afloramiento de agua de origen subtropical, más envejecida y pobre en nutrientes. Por el contrario, en las épocas más frías, el aporte detrítico disminuye y aumenta el aporte de C orgánico lábil a los sedimentos, debido al dominio de las aguas de origen subpolar, más jóvenes y ricas en nutrientes, y por tanto más productivas.

Referencias

Capítulo 9

Capitulo 9

Referencias

Álvarez, M.C., Flores, J.A., Sierro, F.J., Diz, P., Francés, G., Pelejero, C. y Grimalt, J. 2005. Millennial surface water dynamics in the Ría de Vigo during the last 3000 years as revealed by coccoliths and molecular biomarkers. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **218**(1-2), 1-13.

Álvarez-Salgado, X.A., Figueiras, F.G., Pérez, F.F., Groom, S., Nogueira, E., Borges, A.V., Chou, L., Castro, C.G., Moncoiffé, G., Ríos, A.F., Miller, A.E.J., Frankignoulle, M., Savidge, G. y Wollast, R. 2003. The Portugal coastal counter current off NW Spain: New insights on its biogeochemical variability. *Progress in Oceanography*. **56**(2), 281-321.

Arbouille, D., Legigan, P. y Weber, O. 1985. Séquences élémentaires types du proche plateau interne nordaquitain. *Bulletin Institut Géologique Bassin Aquitaine*. **38**, 31-48.

Ariztegui, D. y Dobson, J. 1996. Magnetic investigations of framboidal greigite formation: A record of anthropogenic environmental changes in eutrophic Lake St Moritz, Switzerland. *Holocene*. **6**(2), 235-241.

Bagnold, R.A. 1956. The flow of cohesionless grains in fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **249**, 235-297.

Banerjee, S.K., Hunt, C.P. y Xiu-Ming Liu 1993. Separation of local signals from the regional paleomonsoon record of the Chinese Loess Plateau: a rock-magnetic approach. *Geophysical Research Letters*. **20**(9), 843-846.

Banerjee, S.K., King, J. y Marvin, J. 1981. A rapid method for magnetic

granulometry with applications to environmental studies. *Geophysical Research Letters*. **8**(4), 333-336.

Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabloch, G., Faure, G. y Rougerie, F. 1996. Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature*. **382**(6588), 241-244.

Bauer-Manderscheid, E. 1991. *Los Montes de España en la Historia*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Servicio de Publicaciones Agrarias y Fundación Conde del Valle de Salazar., Madrid. 613 p.

Bazylinski, D.A., Heywood, B.R., Mann, S. y Frankel, R.B. 1993. Fe3O4 and Fe3S4 in a bacterium. *Nature*. **366**(6452), 218.

Benning, L.G., Wilkin, R.T. y Barnes, H.L. 2000. Reaction pathways in the Fe-S system below 100 ºC. *Chemical Geology*. **167**(1-2), 25-51.

Bermejo, J.C., Pallares, M.C., Pérez, J.M., Portela, E., Vázquez, J.M. y Villares, R. 1982. *Historia de Galicia*. Alhambra, Madrid. 299 p.

Berner, R.A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*. **268**, 1-23.

Berner, R.A. 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, NJ.

Berner, R.A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*. **51**(2), 359-366.

Berner, R.A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science*. **282**(4), 451-473.

Berner, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **48**(4), 605-615.

Berner, R.A. y Raiswell, R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **47**(5), 855-862.

Bernárdez, P., González-Álvarez, R., Francés, G., Bárcena, M.A., Romero, O. y Prego, R. 2005. *A 4700-yr-long record from the Galician continental shelf: Diatom production and riverine input*. En: Freitas, M.d.C. y Drago, T. (Eds.). *Proceedings of the Iberian Coastal Holocene Paleoenvironmental Evolution Conference - Coastal HOPE 2005*. Lisboa, pp. 11-12

Birks, C.J.A. y Koç, N. 2002. A high-resolution diatom record of late-Quaternary sea-surface temperatures and oceanographic conditions from the eastern Norwegian Sea. *Boreas*. **31**(323-344).

Blakemore, R. 1975. Magnetotactic bacteria. *Science*. **190**(4212), 377-379.

Bleil, U. y von Dobeneck, T. 2004. *Late Quaternary sedimentation in the western equatorial Atlantic: south american versus african provenance discriminated by magnetic mineral analysis* . En: Wefer, G., Mulitza, S. y Ratmeyer, V. (Eds.). *The south Atlantic in the Late Quaternary: reconstruction of material budgets and current systems*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 213-236

Bloemendal, J. y Demenocal, P. 1989. Evidence for a change in the periodicity of tropical climate cycles at 2.4 Myr from whole-core magnetic susceptibility measurements. *Nature*. **342**(6252), 897-900.

Bloemendal, J., King, J.W., Hall, F.R. y Doh, S.-J. 1992. Rock magnetism of late

Neogene and Pleistocene deep-sea sediments: relationship to sediment source, diagenetic processes, and sediment lithology. *Journal of Geophysical Research.* **97**(B4), 4361-4375.

Bloemendal, J., King, J.W., Hunt, A., Demenocal, P.B. y Hayashida, A. 1993. Origin of the sedimentary magnetic record at Ocean Drilling Program Sites on the Owen Ridge, western Arabian Sea. *Journal of Geophysical Research.* **98**(B3), 4199-4219.

Bloemendal, J., Lamb, B. y King, J. 1988. Paleoenvironmental implications of rock-magnetic properties of Late Quaternary sediment cores from the eastern equatorial Atlantic. *Paleoceanography.* **3**(1), 61-87.

Blott, S.J. y Pye, K. 2001. GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms.* **26**(11), 1237-1248.

Bógalo, M.F., Heller, F. y Osete, M.L. 2001. Isothermal remanence experiments at room and at liquid nitrogen temperature: Application to soil studies. *Geophysical Research Letters.* **28**(3), 419-422.

Borrego, J., Lopez, M., Pendon, J.G. y Morales, J.A. 1998. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-mouth, S.W. Spain. *Journal of Coastal Research.* **14**(4), 1276-1283.

Boynton, W.R., Kemp, W.M. y Keefe, C.W. 1982. *A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production*. En: V.S. Kennedy (Ed.). *Estuarine Comparisons.* Academic Press, pp. 69-90

Brachfeld, S.A. y Banerjee, S.K. 2000. Rock-magnetic carriers of century-scale susceptibility cycles in glacial-marine sediments from the Palmer Deep, Antarctic Peninsula. *Earth and Planetary Science Letters.* **176**(3-4), 443-455.

Buckley, D.E., Smith, J.N. y Winters, G.V. 1995. Accumulation of contaminant metals in the marine sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. *Environmental Pollution.* **76**, 89-131.

Burton, B.P. 1991. *Interplay of chemical and magnetic ordering*. En: Lindsley, D.H. (Ed.). *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance.* Mineralogical Society of America, Washington, D. C., pp. 303-321

Butler, R. 1992. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*. Blackwell Scientific, Oxford.

Canfield, D.E. 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **53**(3), 619-632.

Canfield, D.E. 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **61**(16), 3349-3365.

Canfield, D.E., Raiswell, R. y Bottrell, S. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science.* **292**(9), 659-683.

Canfield, D.E. y Berner, R.A. 1987. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **51**(3), 645-59.

Castro, C.G., Nieto-Cid, M., Álvarez-Salgado, X.A. y Pérez, F.F. aceptado. Local remineralization patterns in the mesopelagic zone of the Eastern North Atlantic off the NW Iberian Peninsula. *Deep-Sea Research I.*

Castro, C.G., Álvarez-Sagado, X.A., Figueiras, F.G., Pérez, F.F. y Fraga, F. 1997. Transient hydrographic and chemical conditions affecting microplankton populations in the coastal transition zone of the Iberian upwelling system (NW Spain) in September 1986. *Journal of Marine Research.* **55**(2), 321-352.

Cirac, P., Berne, S., Castaing, P. y Weber, O. 2000. Process and evolution of the superficial sediment cover on the northern Aquitaine shelf. *Oceanologica Acta.* **23**(6), 663-686.

Cisowski, S. 1981. Interacting vs. non-interacting single domain behavior in natural and synthetic samples. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **26**(1-2), 56-62.

Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., Wang, J. y Dere, C. 1998. Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York U.S.A.): Evidence from saltmarsh deposits. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* **46**(4), 503-522.

Cornell, R.M. y Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides - Structure, Properties Reactions Occurrences and Uses.* VHC, Weinheim, Germany. 573 p.

Crockford, R.H. y Olley, J.M. 1998. The effects of particle breakage and abrasion on the magnetic properties of two soils. *Hydrological Processes.* **12**, 1495-1505.

Cuesta, A. y Gallastegui, G. 2004. *Galicia occidental*. En: Vera, J.A. (Ed.). *Geología de España.* SGE-IGME, Madrid, pp. 96-100

Chan, L.S., Ng, S.L., Davis, A.M., Yim, W.W.S. y Yeung, C.H. 2001. Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin.* **42**(7), 569-583.

Dalrymple, R.W., Zaitlin, B.A. y Boyd, R. 1992. A conceptual model of estuarine sedimentation. *Journal of Sedimentary Petrology.* **62**, 113-1146.

Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C.U. y Oeschger, H. 1984. *North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores*. En: Hansen, J.E. y Takahasi, T. (Eds.). *Climate processes and climate sensitivity.* pp. 288-298

Day, R., Fuller, M. y Schmidt, V.A. 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **13**, 260-267.

Dearing, J.A., Bird, P.M., Dann, R.J.L. y Benjamin, S.F. 1997. Secondary ferrimagnetic minerals in Welsh soils: A comparison of mineral magnetic detection methods and implications for mineral formation. *Geophysical Journal International.* **130**(3), 727-736.

Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., Maher, B.A. y O'Grady, K. 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International.* **124**(1), 228-240 .

Deevey, E.S. y Flint, R.F. 1957. Postglacial hypsithermal interval. *Science.* **125**, 182-184.

Dekkers, M.J. 1988. *Some Rockmagnetic Parameters for Natural Goethite, Pyrrhotite and Fine-Grained Hematite.* Tesis Doctoral, University of Utrecht, Utrecht. 231 p.

Dekkers, M.J. 1997. Environmental magnetism: an introduction. *Geologie en Mijnbouw*. **76**(1-2), 163-182.

Dekkers, M.J., Langereis, C.G., Vriend, S.P., Van Santvoort, P.J.M. y De Lange, C.J. 1994. Fuzzy c-means cluster analysis of early diagenetic effects on natural remanent magnetisation acquisition in a 1.1 Myr piston core from the central Mediterranean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **85**(1-2), 155-171.

Dekkers, M.J., Passier, H.F. y Schoonen, M.A.A. 2000. Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite (Fe3S4)-II. High- and low-temperature characteristics. *Geophysical Journal International*. **141**(3), 809-819 .

Desprat, S., Sánchez -Goñi, M.F. y Loutre, M.-F. 2003. Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data. *Earth and Planetary Science Letters*. **213**(1-2), 63-78 .

Dias, J.M.A., Boski, T., Rodrigues, A. y Magalhaes, F. 2000. Coast line evolution in Portugal since the Last Glacial Maximum until present - A synthesis. *Marine Geology*. **170**(1-2), 177-186.

Dias, J.M.A., Gonzalez, R., Garcia, C. y Diaz-del-Rio, V. 2002a. Sediment distribution patterns on the Galicia-Minho continental shelf. *Progress In Oceanography*. **52**(2-4), 215-231.

Dias, J.M.A., Jouanneau, J.M., Gonzalez, R., Araujo, M.F., Drago, T., Garcia, C., Oliveira, A., Rodrigues, A., Vitorino, J. y Weber, O. 2002b. Present day sedimentary processes on the northern Iberian shelf . *Progress In Oceanography*. **52**(2-4), 249-259.

Diz, P. 1998. *Evolución Paleoecológica y Paleoceanográfica de la Ría de Vigo durante el Holoceno*. Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 200 p.

Diz, P., Francés, G., Pelejero, C., Grimalt, J.O. y Vilas, F. 2002. The last 3000 years in the Ría de Vigo (NW Iberian Margin): Climatic and hydrographic signals. *Holocene*. **12**(4), 459-468.

dos Santos, A.M. y Stumm, W. 1992. Reductive dissolution of iron(III) (hydr)oxides by hydrogen sulfide. *Langmuir*. **8**, 1671-1675.

Dowdeswell, J.A., Maslin, M.A., Andrews, J.T. y McCave, I.N. 1995. Iceberg production, debris rafting, and the extent and thickness of Heinrich layers (H-1, H-2) in North Atlantic sediments. *Geology*. **23**(4), 301-304.

Drago, T., Jouanneau, J.M., Dias, J.M.A. y Prud'Homme, R. 1995. Os factores condicionantes da existencia e alimentaçao do complexo silto-argiloso situado a Oeste do Douro. *Memórias do Museu Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Cięncias do Porto*. **41**, 917-921.

Dunlop, D.J. 2002a. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms vs. Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research*. **107**(B3).

Dunlop, D.J. 2002b. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms vs. Hcr/Hc) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *Journal of Geophysical Research*. **107**(B3).

Dunlop, D.J. y Özdemir, Ö. 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 573 p.

Durán, R. 2005. *Estratigrafía Sísmica desde el Último Máximo Glacial en la Ría de Pontevedra (NO España)*. Tesis Doctoral, Universidad de Vigo., 318 p.

Dávila, A.F., Rey, D., Mohamed, K., Rubio, B. y Guerra, A.P. 2006. Mapping the sources of urban dust in a coastal environment by measuring magnetic parameters of *Platannus hispanica* leaves. *Environmental Science and Technology. en prensa.*

Egli, R. 2003. Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves. *Journal of Geophysical Research.* **108**(B2).

Egli, R. 2004. Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves, 1. Unmixing natural sediments. *Studia Geophysica et Geodaetica* . **48**(2), 391-446.

Egli, R. y Lowrie, W. 2002. Anhysteretic remanent magnetization of fine magnetic particles. *Journal of Geophysical Research.* **107**(B10).

Emiroglu, S., Petersen, N. y Rey, D. 2004. Magnetic properties of sediment in the Ría de Arousa (Spain): Dissolution of iron oxides and formation of iron sulphides. *Physics and Chemistry of the Earth.* **29**(13-14 SPEC. ISS.), 947-959.

Escoubes, M., Murat, M., Karchoud, M. y Charbonnier, M. 1973. Thermomagnetic Study of the Thermal Degradation of Several Aluminosilicates with the Mica Structure (Glauconite, Muscovite, Biotite). *Bulletin Société Française de Céramique.*(100), 39-47.

Evans, M.E. y Heller, F. 2003. *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. Academic Press, San Diego. 299 p.

Fairbanks, R.G. 1989. A 17 000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature.* **342**(6250), 637-642.

Farmer, J.G. y Lovell, M.A. 1984. Massive diagenetic enhancement of manganese in Loch Lomond Sediments. *Environmental Technology Letters.* **5**(6), 257-262.

Fassbinder, J.W.E. y Stanjek, H. 1994. Magnetic-properties of biogenic soil greigite (Fe3S4). *Geophysical Research Letters.* **21**(22), 2349-2352.

Fernández-Bastero, S., Velo, A., García, T., Gago-Duport, L., Santos, A., García-Gil, S. y Vilas, F. 2000. The glaucony from the Galician continental shelf (NW of Spain): Geochemical markers of the maturity degree. *Journal of Iberian Geology.* **26**, 233-247.

Ferrín, A. 2005. *Cenozoic Seismic Stratigraphy of the SW Galician Continental Shelf : Comparative Study with the Canterbury Shelf (SE New Zealand) During the Quaternary*. Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 281 p.

Fiúza, A.F.G., Macedo, M.E. y Guerreiro, M.R. 1982. Climatological space and time variation of the Portuguese coastal upwelling. *Oceanologica Acta.* **5**(1), 31-40.

Flanders, P.J. 1994. Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment. *Journal of Applied Physics.* **75**, 5931-5936.

Florindo, F., Zhu, R., Guo, B., Yue, L., Pan, Y. y Speranza, F. 1999. Magnetic proxy climate results from the Duanjiapo loess section, southernmost extremity of the Chinese loess plateau. *Journal of Geophysical Research.* **104**(645-659).

France, D.E. y Oldfield, F. 2000. Identifying goethite and hematite from rock magnetic measurements of soils and sediments. *Journal of Geophysical Research.* **105**(B2), 2781-2795.

Frederichs, T., Bleil, U., Däumler, K., von Dobeneck, T. y Schmidt, A. 1999. *The magnetic view on the marine paleoenvironment: Parameters, techniques, and potentials of rock magnetic studies as a key to paleoclimatic and paleoceanographic changes*. En: Fischer, G. y Wefer, G. (Eds.). *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic.* Springer-Verlag, Berlin, pp. 575-599

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. y Maynard, V. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **43**(7), 1075-1090.

Funk, J., von Dobeneck, T. y Reitz, A. 2004. *Integrated rock magnetic and geochemical quantification of redoxomorphic iron mineral diagenesis in Late Quaternary sediments from the Equatorial Atlantic.* En: Wefer, G., Mulitza, S. y Ratmeyer, V. (Eds.). *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budget and Current Systems.* Springer, pp. 239-262

G.I.O.C. 1995. *Modelo de Propagación de Oleaje*. Aplicación Informática p.

García de Pedraza, L. y Reija, Á. 2000. *Tiempo y Clima en España. Meteorología de las Autonomías.* Editorial Dossat-2000, Madrid. 410 p.

García-García, A. 2001. *Estratigrafía Sísmica de Alta Resolución de la Ría de Vigo: Evolución e Implicaciones Ambientales.* Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 398 p.

Garming, J.F.L., Bleil, U. y Riedinger, N. 2005. Alteration of magnetic mineralogy at the sulfate-methane transition: Analysis of sediments from the Argentine continental slope. *Physics of The Earth and Planetary Interiors.* **151**(3-4), 290-308.

Geiss, C.E. y Banerjee, S.K. 1997. A multi-parameter rock magnetic record of the last glacial-interglacial paleoclimate from south-central Illinois, USA. *Earth and Planetary Science Letters.* **152**(1-4), 203-216.

González-Álvarez, R., Bernárdez, P., Pena, L.D., Francés, G., Diz, P., Vilas, F. y Prego, R. 2005. Paleoclimatic evolution of the Galician continental shelf (NW of Spain) during the last 3000 years: From a storm regime to present conditions. *Journal of Marine Systems.* **54**(1-4 SPEC. ISS.), 245-260.

Grousset, F.E. 1993. Patterns of ice-rafted detritus in the glacial North Atlantic (40- 55_N). *Paleoceanography.* **8**(2), 175-192.

Guitián, F. y Carballas, T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos*. Pico Sacro, Santiago de Compostela. 288 p.

Gutiérrez-González, J.A., Argüello-Menéndez, J.J. y Larrazábal-Galarza, J. 1993. Minería y metalurgia en torno a la Cordillera Cantábrica. Primeras evidencias arqueológicas y propuesta de estudio. *IV Congreso de Arqueología Medieval Española.* **3**, 905-917.

Gómez-Gesteira, M., DeCastro, M., Prego, R. y Pérez-Villar, V. 2001. An unusual two layered tidal circulation induced by stratification and wind in the R∅a of Pontevedra (NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* **52**(5), 555-563.

Haag, M., Bertrand, P., Martínez, P. y Kissel, C. 2002. Changes of remanent magnetization related to the upwelling system of Mauritania. *Earth and Planetary Science Letters.*, enviado.

Haese, R.R. 2000. *The reactivity of iron*. En: Schulz, H.D. y Zabel, M. (Eds.). *Marine geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 233-262

Haggerty, S.E. 1970. Magnetic minerals in pelagic sediments. *Carnegie Institution of Washington Yearbook, Papers from the Geophysical Laboratory.* **68 (Carnegie Inst. Nº 1560)**, 332-336.

Hailwood, E.A., Stumpp, C. y Zukin, J. 1989. Soft sediment sampling errors in palaeomagnetic and magnetic fabric data. *Bulletin of the International Association of Geomagnetism and Aeronomy.* **53**, 199.

Haneda, K. y Morrish, A.H. 1977. Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles. *Journal De Physique.* **38**, 321-323.

Hanesch, M. y Scholger, R. 2002. Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. *Environmental Geology.* **42**(8), 857-870.

Hanesch, M., Scholger, R. y Rey, D. 2003. Mapping dust distribution around an industrial site by measuring magnetic parameters of tree leaves. *Environmental Geology.* **37**(36), 5125-5133.

Haynes, R. y Barton, E.D. 1990. A poleward flow along the Atlantic coast Peninsula. *Journal of Geophysical Research.* **95**, 11425-11441.

Heinrich, H. 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130 000 years . *Quaternary Research.* **29**(2), 142-152.

Heller, F. 1978. Rockmagnetic studies of Upper Jurassic limestones from Southern Germany. *Journal of Geophysics.* **44**, 525-543.

Heller, F. 1993. Quantitative estimates of pedogenic ferromagnetic mineral formation in Chinese loess and palaeoclimatic implications. *Earth and Planetary Science Letters.* **114**(2-3), 385-390.

Heller, F. y Liu, T.S. 1986. Paleoclimatic and sedimentary history from magnetic susceptibility of loess in China. *Geophysical Research Letters.* **13**, 1169-1172.

Heller, F., Strzyszcz, Z. y Magiera, T. 1998. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. *Journal of Geophysical Research.* **103**(8), 17767-17774.

Hilgenfeldt, K. 2000. Diagenetic dissolution of biogenic magnetite in surface sediments of the Benguela upwelling system. *International Journal of Earth Sciences.* **88**(4), 630-640.

Hoffmann, V. 1992. Greigite (Fe3S4): magnetic properties and first domain observations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **70**(3-4), 288-301.

Holtzberg, F., Huber, D.L., Lefever, R.A., Longo, J.M., McGuire, T.R. y Methfessel, S. 1970. *Crystallographic, magnetic and electrical properties of trivalent oxides with Mn2O3 structure*. En: Landolt-Börnstein. Group III: Condensed Matter (Ed.). *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds.* Springer-Verlag, Berlin, pp. 94-98

Hounslow, M.W. 1996. Ferrimagnetic Cr and Mn spinels in sediments: Residual magnetic minerals after diagenetic dissolution. *Geophysical Research Letters.* **23**(20), 2823-2826.

Hullett, L.D., Weinberger, A.J., Northcutt, K.J. y Ferguson, M. 1980. Chemical species in fly ash from coal-burning power plants. *Science.* **210**, 1356-1358.

Hunt, A., Jones, J. y Oldfield, F. 1984. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. *Science of the Total Environment.* **33**, 129-139.

IGME 1981. *Mapa Geológico de España, 1:50000. Vigo* . Servicio de publicaciones Ministerio de Industria y Energía, Madrid.

Ising, G. 1942. On the magnetic properties of varved clay. *Arkiv for Matematik, Astronomi och Fysik.* **29**, 1-37.

Jackson, M. 2000. Wherefore Gadolinium? Magnetism of the rare earths. *IRM Quarterly* . **10**(3), 1-7.

Jackson, M., Worm, H.-U. y Banerjee, S.K. 1990. Fourier analysis of digital hysteresis data: rock magnetic applications. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **65**(1-2), 78-87.

Jago, C.F. y Jones, S.E. 2002. Diagnostic criteria for reconstruction of tidal continental shelf regimes: Changing the paradigm. *Marine Geology.* **191**(3-4), 95-117.

Jansen, J.H.F., Van Der Gaast, S.J., Koster, B. y Vaars, A.J. 1998. Cortex, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology.* **151**(1-4), 143-153.

Jiang, W.-T., Horng, C.-S., Roberts, A.P. y Peacor, D.R. 2001. Contradictory magnetic polarities in sediments and variable timing of neoformation of authigenic greigite. *Earth and Planetary Science Letters.* **193**(1-2), 1-12.

Jonsson, I.G. 1966. Wave boundary layers and friction factors. *Proceedings of the 10th International Conference on Coastal Engineering.*, 127-148.

Jouanneau, J.M., Weber, O., Drago, T., Rodrigues, A., Oliveira, A., Dias, J.M.A., Garcia, C., Schmidt, S. y Reyss, J.L. 2002. Recent sedimentation and sedimentary budgets on the western Iberian shelf. *Progress in Oceanography.* **52**(2-4), 261-275.

Kao, S.-J., Horng, C.-S., Roberts, A.P. y Liu, K.-K. 2004. Carbon-sulfur-iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: Influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation. *Chemical Geology.* **203**(1-2), 153-168.

Karlin, R. 1990a. Magnetic mineral diagenesis in suboxic sediments at Bettis Site W-N, NE Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research.* **95**(B4), 4421-4436.

Karlin, R. 1990b. Magnetite diagenesis in marine sediments from the Oregon continental margin. *Journal of Geophysical Research.* **95**(B4), 4405-4419.

Karlin, R. y Levi, S. 1983. Diagenesis of magnetic minerals in Recent haemipelagic sediments (Gulf of California). *Nature.* **303**(5915), 327-330.

Karlin, R. y Levi, S. 1985. Geochemical and sedimentological control of the magnetic properties of hemipelagic sediments. *Journal of Geophysical Research.* **90**(B12).

Karlin, R., Lyle, M. y Heath, G.R. 1987. Authigenic magnetite formation in

suboxic marine sediments. *Nature.* **326**(6112), 490-493.

Kasten, S. y Jorgensen, B.B. 2000. *Sulfate reduction in Marine Sediments*. En: Schulz, H.D. y Zabel, M. (Eds.). *Marine geochemistry.* Springer, Berlin, pp. 263-282

Kidd, R.B., Cita, M.B. y Ryan, W.B.F. 1978. *Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleoenvironmental significance*. En: Hsu, K.J. y Mondrader, L. (Eds.). *Initial Reports of the Deeps Sea Drilling Project.* US Government Printing Office, Washington, pp. 421-443

King, J., Banerjee, S.K., Marvin, J. y Ozdemir, O. 1982. A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters.* **59**(2), 404-419.

King, J.W. y Channell, J.E.T. 1991. Sedimentary magnetism, environmental magnetism, and magnetostratigraphy. *Reviews of Geophysics.* **29**(SUPPL.), 358-370.

Kirby, J.T. y Dalrymple, R.A. 1983. A Parabolic equation for the combined refraction diffraction of Stokes waves by mildly varying topography. *Journal of Fluid Mechanics.* **136**(NOV), 453-466.

Kirby, J.T. y Dalrymple, R.A. 1985. *Modification to a Propagation Model for the Combined Refraction-Diffraction of Stokes Waves. Shallow Water, Large Angle and Breaking Wave Effects*. Univ. of Florida, Coastal and Oceanographic Engineering, UFL/COEL-85/001, Gainesville, FL. 91 p.

Kirschvink, J.L. 1983. Biomagnetic geomagnetism. *Reviews of Geophysics and Space Physics.* **21**(3), 672-675.

Kirschvink, J.L. y Chang, S.R. 1984. Ultrafine-grained magnetite in deep-sea sediments: possible bacterial magnetofossils. *Geology.* **12**(9), 559-562.

Kissel, C., Laj, C., Labeyrie, L., Dokken, T., Voelker, A. y Blamart, D. 1999. Rapid climatic variations during marine isotopic stage 3: magnetic analysis of sediments from Nordic Seas and North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters.* **171**(3), 489-502.

Kissel, C., Laj, C., Lehman, B., Labyrie, L. y Bout-Roumazeilles, V. 1997. Changes in the strength of the Iceland-Scotland Overflow Water in the last 200,000 years: Evidence from magnetic anisotropy analysis of core SU90-33. *Earth and Planetary Science Letters.* **152**(1-4), 25-36.

Koenigsberger, J.G. 1938 . Natural residual magnetism of eruptive rocks. *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity.* **43**, 119-130 y 299-320.

Krinitzsky, E.L. 1970. *Radiography in the Earth Sciences and Soil Mechanics*. Plenum Press, New York. 163 p.

Kruiver, P.P., Dekkers, M.J. y Heslop, D. 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters.* **189**(3-4), 269-276.

Kruiver, P.P. y Passier, H.F. 2001. Coercivity analysis of magnetic phases in sapropel S1 related to variations in redox conditions, including an investigation of the S ratio. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **2**(12), 10.1029/2001GC000181.

Lamb, H.H. 1985. *Climatic History and the Future*. Princeton University Press, Princeton, NJ. 835 p.

Lamboy, M. 1976. *Geologie Marine et Sousmarine du Plateau Continental an Nord-Ouest de l'Espagne. Genese des Glauconites et des Phosphorites*. Tesis Doctoral, Universite de Rouen., 285 p.

Lamboy, M. y Odin, G.S. 1975. New data on glauconites of northwest Spanish continental-shelf. *Revue De Geographie Physique Et De Geologie Dynamique.* **17**(2), 99-119.

Larrasoaña, J.C., Roberts, A., Stoner, J.S., Richter, C. y Wehausen, R. 2003. A new proxy for bottom-water ventilation in the eastern Mediterranean based on diagenetically controlled magnetic properties of sapropel-bearing sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* **190**, 221-242.

Lepland, A. y Stevens, R.L. 1996. Mineral magnetic and textural interpretations of sedimentation in the Skagerrak, eastern North Sea. *Marine Geology.* **135**, 51-64.

Leslie, B.W., Hammond, D.E., Berelson, W.M. y Lund, S.P. 1990a. Diagenesis in anoxic sediments from the California continental borderland and its influence on iron, sulfur, and magnetite behavior. *Journal of Geophysical Research.* **95**(B4), 4453-4470.

Leslie, B.W., Lund, S.P. y Hammond, D.E. 1990b. Rock magnetic evidence for the dissolution and authigenic growth of magnetic minerals within anoxic marine sediments of the California continental borderland. *Journal of Geophysical Research.* **95**(B4), 4437-4452.

Lesueur, P., Tastet, J.P. y Weber, O. 2002. Origin and morphosedimentary evolution of fine-grained modern continental shelf deposits: The Gironde mud fields (Bay of Biscay, France). *Sedimentology.* **49**(6), 1299-1320.

Leventhal, J.S. 1983. An interpretation of carbon and sulphur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **47**(1), 133-137.

León, I., Méndez, G. y Rubio, B. 2004. Geochemical phases of Fe and degree of pyritization in sediments from Ría de Pontevedra (NW Spain): Implications of mussel raft culture. *Ciencias Marinas.* **30**(4), 585-602.

Lindsley, D.H. 1991. *Experimental studies of oxide minerals*. En: Lindsley, D.H. (Ed.). *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance.* Mineralogical Society of America, Washington, D. C., pp. 69-106

Liu, J., Zhu, R., Roberts, A.P., Li, S. y Chang, J.-H. 2004. High-resolution analysis of early diagenetic effects on magnetic minerals in post-middle-Holocene continental shelf sediments from the Korea strait. *Journal of Geophysical Research.* **109**(B3), B03103-1-B03103/15.

Lovley, R.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews.* **55**(2), 259-287.

Lowenstam, H.A. y Weiner, S. 1989. *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York. 336 p.

Lowrie, W. 1990. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophysical Research Letters.* **17**(2), 159-162.

Lowrie, W. y Heller, F. 1982. Magnetic properties of marine limestones. *Reviews of Geophysics and Space Physics.* **20**(2), 171-192.

Lyle, M. 1983. The brown-green color transition in marine sediments: a marker of the Fe(III)-Fe(II) redox

boundary. *Limnology and Oceanography.* **28**(5), 1026-1033.

López-Rodríguez, N., Rey, D., Rubio, B., Pazos, O. y Vilas, F. 1999. Variación de la susceptilidad magnética en los sedimentos de la Ría de Vigo (Galicia). Implicaciones para la dinámica sedimentaria y contaminación antropogénica de la zona. *Thalassas.* **15**, 85-94.

López-Rodríguez, N., Rey, D., Rubio, B. y Vilas, F. 2000. Correlación negativa entre la susceptibilidad magnética y el contenido en metales pesados de origen antropogénico en um medio litoral. *Geotemas.* **1** , 111-116.

Maher, B.A. 1988. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites. *Geophysical Journal - Royal Astronomical Society.* **94**(1), 83-96.

Maher, B.A. y Thompson, R. 1991. Mineral magnetic record of the Chinese loess and paleosols. *Geology.* **19**(1), 3-6.

Maher, B.A. y Thompson, R. 1995. Paleorainfall reconstructions from pedogenic magnetic susceptibility variations in the Chinese loess and paleosols. *Quaternary Research.* **44**(3), 383-391 .

Maher, B.A., Thompson, R. y Zhou, L.P. 1994. Spatial and temporal reconstructions of changes in the Asian palaeomonsoon: a new mineral magnetic approach. *Earth and Planetary Science Letters.* **125**(1-4), 461-471.

Maher, B.A. y Hounslow, M.W. 1999. The significance of magnetotactic bacteria for the palaeomagnetic and rock magnetic record of the Quaternary sediments and soils. *Geological Society Special Publication.* **151**(Palaeomagnetism and Diagenesis in Sediments), 43-46.

Mann, S., Sparks, N.H.C., Frankel, R.B., Bazylinski, D.A. y Jannasch, H.W. 1990. Biomineralization of ferrimagnetic greigite (Fe3S4) and iron pyrite (FeS2) in a magnetotactic bacterium. *Nature.* **343**(6255), 258-261.

Martínez, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Nóvoa-Muñoz, J.C. y Shotyk, W. 1999. Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science.* **284**, 939-942.

Martínez-Cortizas, A. 1999. *Atlas Climático de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela. 207 p.

Mathé, V. y Léveque, F. 2005. Trace magnetic minerals to detect redox boundaries and drainage effects in a marshland soil in western France. *European Journal of Soil Science.* **56**(6), 737-751.

Matzka, J. y Maher, B.A. 1999. Magnetic biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particles. *Atmospheric Environment.* **33**, 4565-4569.

Mayergoyz, I.D. 1986. Mathematical models of hysteresis. *IEEE Transactions on Magnetics.* **MAG-22**(5).

Mohamed, K., Rey, D., Rubio, B. y Vilas, F. 2001. Origen de las variaciones magnéticas en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España). *Geotemas.* **3**, 215-218.

Mohamed, K., Rey, D., Rubio, B. y Vilas, F. 2004. Aplicación de técnicas magnéticas al estudio de alta resolución de sedimentos Cuaternarios de la plataforma continental adyacente a las Rías Baixas de Galicia. *Geotemas.* **6**(4), 303-306.

Monge-Soares, A.M. 1993. *The ^{14}C content on marine shells: evidences for variability in coastal upwelling off Portugal during the Holocene*. En: *Proceedings of an International Symposium on Applications of Isotope Techniques in Studying Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere* . International Atomic Energy Agency, Viena, pp. 471-485

Morris, W.A., Versteeg, J.K., Bryant, D.W., Legzdins, A.E., McCarry, B.E. y Marvin, C.H. 1995. Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate . *Atmospheric Environment.* **29**, 3441-3450.

Morse, J.W. y Berner, R.A. 1995. What determines sedimentary C/S ratios? *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **59**(6), 1073-1077.

Morse, J.W. y Wang, Q. 1997. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry.* **57**(3-4), 187-193.

Mullender, T.A.T., Van Velzen, A.J. y Dekkers, M.J. 1993. Continuous drift correction and separate identification of ferrimagnetic and paramagnetic contributions in thermomagnetic runs. *Geophysical Journal International.* **114**(3), 663-672.

Munsell 1994. *Munsell Soil Color Charts. Revised Edition*. Munsell Color, New Windsor, NY.

Muñoz-Sobrino, C., Ramil-Rego, P., Gómez-Orellana, L. y Días-Varela, R.A. 2005. Palynological data on major Holocene climatic events in NW Iberia. *Boreas* . **34**, 381-400.

Nagata, T. 1943. The natural remanent magnetism of volcanic rocks and its relation to geomagnetic phenomena. *Bulletin of Earthquake Research Institute, University of Tokyo.* **21**, 1-196.

Nagata, T. 1953. *Rock Magnetism*. Maruzen, Tokyo. 225 p.

Nagata, T. y Carleton, B.J. 1987. Magnetic remanence coercivity of rocks. *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity.* **39**, 447-461.

Nagy, E.A. y Valet, J.P. 1993. New advances for paleomagnetic studies of sediment cores using U-channels. *Geophysical Research Letters.* **20**(8), 671-674.

Nieto-Cid, M. 2005. *Dissolverd Organic Matter Cycling in a Coastal Upwelling System*. Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 266 p.

Niewohner, C., Hensen, C., Kasten, S., Zabel, M. y Schulz, H.D. 1998. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **62**(3), 455-464.

Oda, H. y Torii, M. 2004. Sea-level change and remagnetization of continental shelf sediments off New Jersey (ODP Leg 174A): magnetite and greigite diagenesis. *Geophysical Journal International.* **156**(3), 443-458.

Odin, G.S. 1988. *Green Marine Clays*. Elsevier, Amsterdam. 445 p.

Oldfield, F. 1991. Environmental magnetism - a personal perspective. *Quaternary Science Reviews.* **10**(1), 73-85.

Oldfield, F., Asioli, A., Accorsi, C.A., Mercuri, A.M., Juggins, S., Langone, L., Rolph, T., Trincardi, F., Wolff, G., Gibbs, Z., Vigliotti, L., Frignani, M., Van Der Post, K. y Branch, N. 2003. A

high resolution late Holocene palaeo environmental record from the central Adriatic Sea. *Quaternary Science Reviews.* **22**(2-4), 319-342.

Oliveira, I.B.M., Valle, A.J.S.F. y Miranda, F.C.C. 1982. Littoral problems in the Portuguese west coast. *Coastal Engineering Proceedings.* **3**, 1951-1969.

Özdemir, O. y Banerjee, S.K. 1984. High-temperature stability of maghemite (Gamma-Fe2o3). *Geophysical Research Letters.* **11**(3), 161-164.

Pardo, P.C., Gilcoto, M. y Pérez, F.F. 2001. Short-time scale coupling between termohaline and meteorological forcing in the Ría de Pontevedra. *Scientia Marina.* **65**(SUPPLEMENT), 229-240.

Passier, H.F., de Lange, G.J. y Dekkers, M.J. 2001. Magnetic properties and geochemistry of the active oxidation front and the youngest sapropel in the eastern Mediterranean Sea. *Geophysical Journal International.* **145**(3), 604-614.

Passier, H.F. y Dekkers, M.J. 2002. Iron oxide formation in the active oxidation front above sapropel S1 in the eastern Mediterranean Sea as derived from low-temperature magnetism. *Geophysical Journal International.* **150**(1), 230-240.

Passier, H.F., Dekkers, M.J. y De Lange, G.J. 1998. Sediment chemistry and magnetic properties in an anomalously reducing core from the eastern Mediterranean Sea. *Chemical Geology.* **152**(3-4), 287-306.

Peck, J.A., King, J.W., Colman, S.M. y Kravchinsky, V.A. 1994. A rock-magnetic record from Lake Baikal, Siberia: evidence for late Quaternary climate change. *Earth and Planetary Science Letters.* **122**(1-2), 221-238.

Pena, L.D. 2003. *Historia Paleohidrológica del Noroeste de la Península Ibérica a partir del Análisis de Isótopos Estables ($\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$) en Foraminíferos*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Vigo. 140 p.

Perillo, G.M.E. 1995. *Definitions and geomorphologic classifications of estuaries*. En: Perillo, G.M.E. (Ed.). *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries.* Elsevier, Amsterdam, pp. 17-47

Peters, C. y Dekkers, M.J. 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Physics and Chemistry of the Earth.* **28**(16-19), 659-667.

Petersen, N., Von Dobeneck, T. y Vali, H. 1986. Fossil bacterial magnetite in deep-sea sediments from the South Atlantic Ocean. *Nature.* **320**(6063), 611-15.

Petrovský, E. y Ellwood, B.B. 1999. *Magnetic monitoring of air-, land-, and water-pollution*. En: Maher, B.A. y Thompson, R. (Eds.). *Quaternary Climates, Environments and Magnetism.* Cambridge University Press, Cambridge, pp. 279-322

Pike, C.R., Roberts, A.P., Dekkers, M.J. y Verosub, K.L. 2001. An investigation of multi-domain hysteresis mechanisms using FORC diagrams. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **126**(1-2), 11-25.

Pike, C.R., Verosub, K.L. y Roberts, A.P. 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *Journal of Applied Physics.* **85**(9), 6660-6667.

Poulton, S.W., Krom, M.D. y Raiswell, R. 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide

minerals towards dissolved sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **68**(18), 3703-3715.

Prego, R. 1993. General aspects of carbon biogeochemistry in the ría of Vigo, northwestern Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **57**(9), 2041-2052.

Prego, R., Dale, A.W., DeCastro, M., Gómez-Gesteira, M., Taboada, J.J., Montero, P., Villareal, M.R. y Pérez-Villar, V. 2001. Hydrography of the Pontevedra Ría: Intra-annual spatial and temporal variability in a Galician coastal system (NW Spain). *Journal of Geophysical Research.* **106**(C9), 19845-19857.

Pyzik, A.J. y Sommer, S.E. 1981. Sedimentary iron mono sulfides: kinetics and mechanism of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **45**(5), 687-698.

Pérez-Arlucea, M., Méndez, G., Clemente, F.N.M.A., Rubio, B. y Filgueira, M. 2005. Hydrology, sediment yield, erosion and sedimentation rates in the estuarine environment of the Ría de Vigo, Galicia, Spain . *Journal of Marine Systems.* **54**(1-4 SPEC. ISS), 209-226.

Raiswell, R. y Berner, R.A. 1986. Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **50**(9), 1967-1976.

Rey, D., López-Rodríguez, N., Rubio, B., Vilas, F., Mohamed, K., Pazos, O. y Bógalo, M.F. 2000. Propiedades magnéticas de los sedimentos de tipo estuarino. El caso de las Rías Baixas. *Cuadernos de Geología Ibérica.* **26**, 115-126.

Rey, D., Mohamed, K.J., Bernabeu, A., Rubio, B. y Vilas, F. 2005. Early diagenesis of magnetic minerals in marine transitional environments: Geochemical signatures of hydrodynamic forcing. *Marine Geology.* **215**(3-4), 215-236.

Rey, J. 1993. *Relación Morfosedimentaria entre la Plataforma Continental de Galicia y las Rías Baixas y su Evolución durante el Cuaternario*. Instituto Español de Oceanografía, Madrid. 233 p.

Richter, C., Blum, P. y Röhl, U. 2001. *Data Report: Magnetic properties and XRF-Scanner data of site 1075 (Lower Congo Basin)*. En: Wefer, G., Berger, H. y Richter, C. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results.* Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 1-31

Roberts, A.P. 1995. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe3S4). *Earth and Planetary Science Letters.* **134**(3-4), 227-236.

Roberts, A.P., Jiang, W.-T., Florindo, F., Horng, C.-S. y Laj, C. 2005. Assessing the timing of greigite formation and the reliability of the Upper Olduvai polarity transition record from the Crostolo River, Italy. *Geophysical Research Letters.* **32**(5), 1-4.

Roberts, A.P., Pike, C.R. y Verosub, K.L. 2000. First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *Journal of Geophysical Research.* **105**(B12), 28461-28475.

Roberts, A.P. y Pillans, B.J. 1993. Rock magnetism of Lower Middle Pleistocene marine sediments, Wanganui Basin, New Zealand. *Geophysical Research Letters.* **20**(9), 839-842.

Roberts, A.P., Stoner, J.S. y Richter, C. 1999. Diagenetic magnetic enhancement of sapropels from the

eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*. **153**(1-4), 103-116.

Roberts, A.P. y Turner, G.M. 1993. Diagenetic formation of ferrimagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters* . **115**(1-4), 257-273.

Roberts, A.P. y Weaver, R. 2005. Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe3S4). *Earth and Planetary Science Letters.* **231**(3-4), 263-277.

Robertson, D.J. y France, D.E. 1994. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetization acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **82**(3-4), 223-234.

Robinson, S.G. 1986. The late Pleistocene palaeoclimatic record of North Atlantic deep- sea sediments revealed by mineral- magnetic measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **42**(1-2), 22-47.

Robinson, S.G. 2001. Early diagenesis in an organic-rich turbidite and pelagic clay sequence from the Cape Verde Abyssal Plain, NE Atlantic: magnetic and geochemical signals. *Sedimentary Geology*. **143**(1-2), 91-123.

Robinson, S.G. y Sahota, J.T.S. 2000. Rock-magnetic characterization of early, redoxomorphic diagenesis in turbiditic sediments from the Madeira Abyssal Plain. *Sedimentology*. **47**(2), 367-394.

Robinson, S.G., Sahota, J.T.S. y Oldfield, F. 2000. Early diagenesis in North Atlantic abyssal plain sediments characterized by rock-magnetic and geochemical indices. *Marine Geology*. **163**(1-4), 77-107.

Rochette, P., Thouveny, N. y van Velzen, A.J. 1996. En: Vlag, P. (Ed.). *A rock magnetic study of the soils and basalts in the catchment area of Lac St. Front*. Tesis doctoral, CEREGE Université Aix-Marseille, pp. 65-96

Rohling, E.J. 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology*. **122**, 1-28.

Rolph, T.C., Oldfield, F. y van der Post, K.D. 1996. Palaeomagnetism and rock-magnetism results from Lake Albano and the central Adriatic Sea (Italy). *Memorie dell'Istituto Italiano di Idrobiologia*. **55**, 265-283.

Rossignol-Strick, M. 1983. African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature*. **304**(5921), 46-49.

Rossignol-Strick, M. 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **49**(3-4), 237-263.

Rossignol-Strick, M. 1999. The Holocene climatic optimum and pollen record of sapropel 1 in the eastern Mediterranean. *Quaternary Science Reviews*. **18**, 515-530.

Rousse, S., Kissel, C., Laj, C., Eiriksson, J. y Knudsen, K.-L. 2006. Holocene centennial to millennial-scale climatic variability: Evidence from high-resolution magnetic analyses of the last 10 cal kyr off North Iceland (core MD99-2275). *Earth and Planetary Science Letters*. **242**(3-4), 390-405.

Rubio, B., Pye, K., Rae, J.E. y Rey, D. 2001. Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments, Ría

de Pontevedra, NW Spain. *Sedimentology*. **48**(6), 1277-1296.

Rubio, B., Rey, D., Nombela, M., Pye, K. y Vilas, F. 1999. Aplicación de imágenes de electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido a sedimentos litorales. *Thalassas*. **15**, 71-84.

Ruiz-Villarreal, M., Montero, P., Taboada, J.J., Prego, R., LeitΠo, P.C. y Pérez-Villar, V. 2002. Hydrodynamic model study of the Ría de Pontevedra under estuarine conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **54**(1), 101-113.

Röhl, U. y Abrams, L.J. 2000. *High-resolution, downhole, and nondestructive core measurements from sites 999 and 1001 in the caribbean sea: Application to the Late Paleocene Thermal Maximum*. En: Leckie, R.M., Sigurdsson, H., Acton, G.D. y Draper, G. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 191-203

Sagnotti, L., Dinarés-Turell, J., Winkler, A. , Rochette, P., Vadeboin, F., Jackson, M., Maher, B., Moreno, E., Hanesch, M., Scholger, R., Jude, R., Shaw, J., McIntosh, G., Osete, M.L., Matzka, J., Petersen, N., Larrasoana, J.C., O'Reagan, M., Roberts, A.P., Mullender, T., Peters, C., Mohamed, K.J., Rey, D., Hannam, J., Heller, F., Frederichs, T. y Bleil, U. 2003. Inter-laboratory calibration of low-field magnetic and anhysteretic susceptibility measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **138**(1), 25-38.

Sagnotti, L., Florindo, F., Roberts, A.P., Weaver, R., Clayton, T., Verosub, K.L., Pike, C.R. y Wilson, G.S. 2005. Apparent magnetic polarity reversals due to remagnetization resulting from late diagenetic growth of greigite from siderite. *Geophysical Journal International*. **160**(1), 89-100.

Sagnotti, L., Florindo, F., Verosub, K.L., Wilson, G.S. y Roberts, A.P. 1998. Environmental magnetic record of Antarctic palaeoclimate from Eocene/Oligocene glaciomarine sediments, Victoria Land Basin. *Geophysical Journal International*. **134**(3), 653-662.

Sagnotti, L., Macri, P., Camerlenghi, A. y Rebesco, M. 2001. Environmental magnetism of Antarctic Late Pleistocene sediments and interhemispheric correlation of climatic events. *Earth and Planetary Science Letters*. **192**(1), 65-80.

Sagnotti, L. y Winkler, A. 1999. Rock magnetism and palaeomagnetism of greigite-bearing mudstones in the Italian peninsula. *Earth and Planetary Science Letters*. **165**(1), 67-80.

Santschi, P., Hohener, P., Benoit, G. y Bucholtz-Ten Brink, M. 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry*. **30**(1-3), 269-315.

Scoullos, M. y Oldfield, F. 1985. Heavy metal-magnetic relationships in particulates and sediments. *5th Heavy Metals in the Environment International Conference*. **2**, 363-365.

Scourse, J.D. y Austin, W.E.N. 2002. Quaternary shelf sea palaeoceanography: Recent developments in Europe. *Marine Geology*. **191**(3-4), 87-94.

Schmidt, A.M., Von Dobeneck, T. y Bleil, U. 1999. Magnetic characterization of Holocene sedimentation in the South Atlantic. *Paleoceanography*. **14**(4), 465-481.

Schoonen, M.A.A. y Barnes, H.L. 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 _C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **55**(6), 1505-1514.

Schwarz, E.J. 1975. Magnetic properties of pyrrhotite and their use in applied geology and geophysics. *Geological Survey of Canada.* **74**(59), 1-24.

Schwertmann, U. 1988a. *Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments*. En: Stucki, J.W., Goodman, B.A. y Schwertmann, U. (Eds.). *Iron in Soils and Clay Minerals.* Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, pp. 267-308

Schwertmann, U. 1988b. *Some properties of soil and synthetic iron oxides*. En: Stucki, J.W., Goodman, B.A. y Schwertmann, U. (Eds.). *Iron in Soils and Clay Minerals.* Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp. 203-250

Shepard, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology.* **24**(3), 151-158.

Shields, A. 1936. *Anwendung der Aehnlichkeitsmechanik und Turbulenzforchung auf die Geschiebebewegung*. Mitt Preuss Versuchsanstalt fur Wasserbau und Schiffbau, Berlin.

Skinner, B.J., Erd, R.C. y Grimaldi, F.S. 1964. Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral. *American Mineralogist.* **49**, 543-555.

Smirnov, A.V. y Tarduno, J.A. 2000. Low-temperature magnetic properties of pelagic sediments (Ocean drilling program site 805C): Tracers of maghemitization and magnetic mineral reduction. *Journal of Geophysical Research.* **105**(B7), 16457-16471.

Smith, J. 1999. *An introduction to the magnetic properties of natural materials*. En: Walden, J., Oldfield, F. y Smith, J. (Eds.). *Environmental Magnetism: A practical guide.* Quaternary Research Association, London, pp. 5-25

Snowball, I. y Moros, M. 2003. Saw-tooth pattern of North Atlantic current speed during Dansgaard-Oeschger cycles revealed by the magnetic grain size of Reykjanes Ridge sediments at 59N. *Paleoceanography.* **18**(2), 4-1.

Snowball, I. y Torii, M. 1999. *Incidence and significance of magnetic iron sulphides in Quaternary sediments and soils*. En: Maher, B.A. y Thompson, R. (Eds.). *Quaternary Climates, Environments and Magnetism.* Cambridge University Press, Cambridge, pp. 199-230

Snowball, I.F. 1991. Magnetic hysteresis properties of greigite (Fe3S4) and a new occurrence in Holocene sediments from Swedish Lappland. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **68**(1-2), 32-40.

Snowball, I.F. 1993. Geochemical control of magnetite dissolution in subarctic lake sediments and the implications for environmental magnetism. *Journal of Quaternary Science.* **8**(4), 339-346.

Souto, C., Faríña-Busto, L., Álvarez, E. y Rodríguez, I. 2001. Wind and tide current prediction using a 3D finite difference model in the Ría de Vigo (NW Spain). *Scientia Marina.* **65**(SUPPLEMENT), 269-276.

Spassov, S., Egli, R., Heller, F., Nourgaliev, D.K. y Hannam, J. 2004. Magnetic quantification of urban pollution sources in atmospheric particulate matter. *Geophysical Journal International.* **159**(2), 555-564.

Spencer, K.L. 2002. Spatial variability of metals in the inter-tidal sediments of

the Medway Estuary, Kent, UK. *Marine Pollution Bulletin.* **44**(9), 933-944.

Stacey, F.D. 1963. The physical theory of rock magnetism. *Advances in Physics.* **12**(45), 45-133.

Stephenson, A. 1971a. Single domain distributions I. A method for the determination fo single domain grain distributions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **4**(353-360).

Stephenson, A. 1971b. Single domain distributions II. A method for the determination fo single domain grain distributions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **4**, 361-369.

Stober, J.C. y Thompson, R. 1979. An investigation into the source of magnetic minerals in some Finnish lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters.* **45**(2), 464-474.

Stolz, J.F., Chang, S.B.R. y Kirschvink, J.L. 1986. Magnetotactic bacteria and single domain magnetite in hemipelagic sediments. *Nature.* **321**(6073), 849-851.

Stolz, J.F., Lovley, D.R. y Haggerty, S.E. 1990. Biogenic magnetite and the magnetization of sediments. *Journal of Geophysical Research.* **95**(B4), 4355-4361.

Strechie, C., André, F., Jelinowska, A., Tucholka, P., Guichard, F., Lericolais, G. y Panin, N. 2002. Magnetic minerals as indicators of major environmental change in holocene black sea sediments: Preliminary results. *Physics and Chemistry of the Earth.* **27**(25-31), 1363-1370.

Stuiver, M. y Braziunas, T.F. 1993. Modeling atmospheric C-14 influences and C-14 ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon.* **35**(1), 137-189.

Suk, D., Peacor, D.R. y der Voo, R.V. 1990. Replacement of pyrite framboids by magnetite in limestone and implications for palaeomagnetism. *Nature.* **345**(6276), 611-613.

Sweeney, R.E. y Kaplan, I.R. 1973. Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology.* **68**, 618-634.

Tauxe, L., LaBrecque, J.L., Dodson, R. y Fuller, M. 1983. U-channels - A new technique for paleomagnetic analysis of hydraulic piston cores. *Eos Transactions AGU.* **64**(18), 219.

Tauxe, L., Mullender, T.A.T. y Pick, T. 1996. Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis. *Journal of Geophysical Research.* **101**(B1), 571-583.

Thellier, E. 1938. Sur l'aimantation des terres cuites et ses applications géophysiques. *Annales de l'Institut de Physique du Globe.* **16**, 157-302.

Thompson, R., Battarbee, R.W., Osullivan, P.E. y Oldfield, F. 1975. Magnetic-susceptibility of lake sediments. *Limnology and Oceanography.* **20**(5), 687-698.

Thompson, R., Bloemendal, J., Dearing, J.A., Oldfield, F., Rummery, T.A., Stober, J.C. y Turner, G.M. 1980. Environmental applications of magnetic measurements. *Science.* **207**(4430), 481-486.

Thompson, R. y Oldfield, F. 1986. *Environmental Magnetism.* Allen & Unwin, London, UK. 227 p.

Thomson, J., Jarvis, I., Green D. R. H. y Green, D. 1998. *Oxidation fronts in Madeira abyssal plain turbidites: Persistence of early diagenetic trace-element enrichments during burial, Site*

950. En: Weaver, P.P.E., Schmincke H.-U., Firth, J.V. y Duffield, W. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results.* pp. 559-571

Thouveny, N., Bonifay, E., Icole, M., Williams, T., Williamson, D., De Beaulieu, J.-L., Gulot, J., Reille, M., Creer, K.M., Johnsen, S. y Jouzel, J. 1994. Climate variations in Europe over the past 140 kyr deduced from rock magnetism. *Nature.* **371**(6497), 503-506.

Thouveny, N., Moreno, E., Delanghe, D., Candon, L., Lancelot, Y. y Shackleton, N.J. 2000. Rock magnetic detection of distal ice-rafted debries: Clue for the identification of Heinrich layers on the Portuguese margin. *Earth and Planetary Science Letters.* **180**(1-2), 61-75.

Torres López, S., Varela, R.A. y Delhez, E. 2001. Residual circulation and thermohaline distribution of the Ría de Vigo: A 3-D hydrodynamical model. *Scientia Marina.* **65**(SUPPLEMENT), 277-289.

Tric, E., Laj, C., Jehanno, C., Valet, J.P., Kissel, C., Mazaud, A. y Iaccarino, S. 1991. High-resolution record of the Upper Olduvai transition from Po Valley (Italy) sediments - support for dipolar transition geometry. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **65** (3-4), 319-336.

Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. y Griepink, B. 1993. Speciation of heavy-metals in soils and sediments - an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* **51**(1-4), 135-151.

Valette-Silver, N.J. 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries.* **16**(3 B), 577-588.

Vali, H. y Kirschvink, J.L. 1989. Magnetofossil dissolution in a palaeomagnetically unstable deep-sea sediment. *Nature.* **339**(6221), 203-206.

Van Geel, B., Renssen, H. y Van Der Plicht, J. 2001. Evidence from the past: Solar forcing of climate change by way of cosmic rays and/or by solar UV? *Proceedings Workshop on Ion-Aerosol-Cloud Interactions.*, 24-29.

van Santvoort, P.J.M., Lange, G.J., Langereis, C.G. y Dekkers, M.J. 1997. Geochemical and paleomagnetic evidence for the occurrence of "missing" sapropels in eastern Mediterranean sediments. *Palaeoceanography.* **12**, 773-786.

Verosub, K.L. y Roberts, A.P. 1995. Environmental magnetism: past, present, and future. *Journal of Geophysical Research.* **100**(B2), 2175-2192.

Vigliotti, L. 1997. Magnetic properties of light and dark sediment layers from the Japan Sea: Diagenetic and paleoclimatic implications. *Quaternary Science Reviews.* **16**(10), 1093-1114.

Vigliotti, L., Capotondi, L. y Torii, M. 1999. Magnetic properties of sediments deposited in suboxic-anoxic environments: relationships with biological and geochemical proxies. *Geological Society Special Publication.* **151**(Palaeomagnetism and Diagenesis in Sediments), 71-83.

Vilas, F. 2000. Geology of the galician rías. *Journal of Iberian Geology.*

Vilas, F. 2002. *Rías and tidal-sea estuaries*. En: *Encyclopedia of Life Support Systems.*

UNESCO-EOLSS (Coastal Zone and Estuaries: Estuarine Systems) 2.6.3.1.,

Vilas, F., Bernabeu, A.M. y Méndez, G. 2005. Sediment distribution pattern in the Rías Baixas (NW Spain): Main facies and hydrodynamic dependence. *Journal of Marine Systems.* **54**(1-4), 261-276.

Vilas, F., García-Gil, E., García-Gil, S., Nombela, M.A., Alejo, I., Rubio, B. y Pazos, O. 1996. *Cartografía de Sedimentos Submarinos. La Ría de Pontevedra. Escala 1:50.000. Memoria y Mapas*. Consellería de Pesca, Marisqueo e Acuicultura. Xunta de Galicia, Madrid. 40 p.

Vilas, F., Nombela, M.A., García-Gil, E., García-Gil, S., Alejo, I., Rubio, B. y Pazos, O. 1995. *Cartografía de Sedimentos Submarinos. La Ría de Vigo. Escala 1:50.000. Memoria y Mapas*. Xunta de Galicia, Consellería de Pesca, Marisqueo e Acuicultura, Madrid. 40 p.

Vitorino, J., Oliveira, A., Jouanneau, J.M. y Drago, T. 2002. Winter dynamics on the northern portuguese shelf. Part 1: Physical processes. *Progress in Oceanography.* **52**(2-4), 129-153.

Von Dobeneck, T. 1996. A systematic analysis of natural magnetic mineral assemblages based on modelling hysteresis loops with coercivity-related hyperbolic basis functions. *Geophysical Journal International.* **124**(3), 675-694.

Walden, J., Oldfield, F. y Smith, J. 1999. *Environmental Magnetism: A Practical Guide*. Quaternary Research Association, London.

Wang, Q. y Morse, J.W. 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry.* **52**(2), 99-121.

Wang, Y., Evans, M.E., Rutter, N. y Ding, Z. 1990. Magnetic susceptibility of Chinese loess and its bearing on paleoclimate . *Geophysical Research Letters.* **17**(2449-2451).

Wasilewski, P.J. 1973. Magnetic hysteresis in natural materials. *Earth and Planetary Science Letters.* **20**, 67-72.

Watkins, S.J. y Maher, B.A. 2003. Magnetic characterisation of present-day deep-sea sediments and sources in the North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters.* **214**(3-4), 379-394.

Weeks, R., Laj, C., Endignoux, L., Fuller, M., Roberts, A., Manganne, R., Blanchard, E. y Goree, W. 1993. Improvements in long-core measurement techniques - applications in paleomagnetism and paleoceanography. *Geophysical Journal International.* **114**(3), 651-662.

Wegener, A. 1922. *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane*. Hamburg.

Wensheng Yao y Millero, F.J. 1996. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry.* **52**(1), 1-16.

Wilson, G.S. y Roberts, A.P. 1999. Diagenesis of magnetic mineral assemblages in multiply redeposited siliciclastic marine sediments, Wanganui basin, New Zealand. *Geological Society Special Publication.* **151**(Palaeomagnetism and Diagenesis in Sediments), 95-108.

Winklhofer, M. y Zimanyi, G.T. 2006. Extracting the intrinsic switching field distribution in perpendicular media: a comparative approach. *Journal of Applied Physics.* **aceptado**.

Wohlfarth, E.P. 1958. Relations between different modes of acquisition of the

remanent magnetization of ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics.* **29**(3), 595.

Wollast, R. 1998. *Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean*. En: Brink, K.H. y Robinson, A.R. (Eds.). *The Sea.* Wiley, New York, pp. 213-252

Wooster, W.S., Bakun, A. y McLain, D.R. 1976. Seasonal upwelling cycle along the eastern boundary of the North Atlantic. *Journal of Marine Research.* **34**(2), 131-141.

Yamazaki, T., Abdeldayem, A.L. y Ikehara, K. 2003. Rock-magnetic changes with reduction diagenesis in Japan Sea sediments and preservation of geomagnetic secular variation in inclination during the last 30,000 years. *Earth, Planets and Space.* **55**(6), 327-340.

Zergenyi, R.S., Hirt, A.M., Zimmermann, S., Dobson, J.P. y Lowrie, W. 2000. Low-temperature magnetic behavior of ferrihydrite. *Journal of Geophysical Research.* **105**(B4), 8297-8303.

Zhou, L.P., Oldfield, F., Wintle, A.G., Robinson, S.G. y Wang, J.T. 1990. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess. *Nature.* **346**(6286), 737-739.

Zwolsman, J.J.G., Berger, G.W. y Van Eck, G.T.M. 1993. Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt Estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry.* **44**(1), 73-94.