

Isótopos de Se evidencian deserpentinización modulada por la infiltración de fluidos reductores procedentes de sedimentos

Juan Muñoz Alfaro (1*), Stephan König (1), Claudio Marchesi (2), Marianne Richter (1), Romain Tilhac (1), José Alberto Padrón Navarta (1), Vicente López Sánchez-Vizcaíno (3), Carlos J. Garrido (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC, 18100 Armilla (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada (España)

(3) Departamento de Geología (Unidad Asociada al CSIC), Universidad de Jaén, 23700 Linares (España)

* corresponding author: j.m.alfaro@csic.es

Palabras Clave: Deserpentinización, Isótopos Se, Redox, Sistema Abierto, Fluidos. **Key Words:** Deserpentinization, Se isotopes, Redox, Open system, Fluids.

INTRODUCCIÓN

Las serpentinitas son la principal fuente de fluidos de la litosfera oceánica en zonas de subducción. La desestabilización de la antigorita (deserpentinización) es la reacción que libera un mayor volumen de fluidos, los cuales ascienden a la cuña de manto, la metasomatizan y favorecen su fusión parcial y la formación de los magmas de arco (Padrón-Navarta et al., 2023). La naturaleza oxidada de los basaltos de arco (IAB) es objeto de debate, ya que la fusión parcial del manto generaría basaltos más reducidos, similares a los de dorsales oceánicas (MORB). Existen distintas hipótesis para explicar la oxidación de los magmas de arco. En este estudio arrojamamos luz a una de ellas, que explica la oxidación de los magmas de arco por la movilización de especies oxidadas (elementos volátiles multivalentes, MVE) en los fluidos de deshidratación de la litosfera oceánica. Estudios recientes (p.ej., Padrón-Navarta et al., 2023) sugieren la influencia durante la deserpentinización de fluidos externos con la capacidad de modular las condiciones redox de los fluidos de deserpentinización y su contenido en MVE y, con ello, su capacidad para oxidar la cuña de manto. Para constreñir las condiciones redox de los fluidos de deserpentinización y su posible interacción con fluidos externos se han analizado isótopos estables de selenio (“redox sensitive”) en muestras del Cerro del Almirez. En esta localidad afloran metaserpentinitas y metaperidotitas. Estas últimas son el producto de deserpentinización de las metaserpentinitas y, por lo tanto, el estudio comparativo de ambas litologías nos ha permitido caracterizar los fluidos de deserpentinización y determinar su capacidad para oxidar los magmas de arco.

MÉTODOS

En este estudio se analizó una selección de metaserpentinitas y metaperidotitas del Cerro del Almirez, junto con metaroddingitas encajadas en ellas y metasedimentos cercanos, en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT, Armilla) y en la Universidad de Tubinga. El análisis isotópico de selenio se realizó en espectrómetros de masas multicolectores (MC-ICP-MS) Neptune XT y Neptune Plus, acoplados a un generador de hidruros (HG) Teledyne CETAC. Las soluciones analizadas fueron previamente preparadas en una sala blanca (digestión con HF-HNO₃, adición de “Double Spike” ⁷⁷Se-⁷⁴Se, cromatografías) y medidas en un ICP-MS iCAP-RQ acoplado a un HG ESI para obtener una estimación inicial de la concentración de Se. Los análisis de $\delta^{82/76}\text{Se}$ (‰) fueron complementados con medidas isotópicas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, siguiendo la metodología de Harvey et al. (2014), y concentraciones de elementos trazas móviles en fluidos (FME) y valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr previamente obtenidos por Laborda-López (2019), Marchesi et al. (2013) y Harvey et al. (2014). Los datos se trataron usando estándares internacionales, eliminando interferencias y realizando un análisis estadístico robusto. Finalmente, los datos obtenidos fueron integrados en modelos geoquímicos donde explorar las interacciones entre los diferentes sistemas isotópicos y los FME.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición isotópica media de Se es estadísticamente diferente entre metaserpentinitas y metaperidotitas, siendo respectivamente más pesada y más ligera que la del manto primitivo. Los valores ligeros de $\delta^{82/76}\text{Se}$ en las

metaperidotitas van acompañados de un descenso en la LOI (% peso) y en el $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ respecto a las metaserpentinitas. Los $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son similares en metaserpentinitas y metaperidotitas, aunque las primeras alcanzan valores más radiogénicos y las últimas valores menos radiogénicos. En las metaperidotitas, el $\delta^{82/76}\text{Se}$ se correlaciona positivamente con el $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, y negativamente con los FME (Pb, Rb, Cs, Sr). Los metasedimentos muestran valores isotópicos de Sr muy radiogénicos y $\delta^{82/76}\text{Se}$ variables. En cambio, las rodingitas presentan $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ poco radiogénicos y $\delta^{82/76}\text{Se}$ muy pesados.

El $\delta^{82/76}\text{Se}$ de las peridotitas del manto es relativamente homogéneo ($-0,03 \pm 0,07 \text{‰}$; Varas-Reus et al., 2019) y, por tanto, la variabilidad entre metaserpentinitas y metaperidotitas no se debe a diferentes protolitos. Dicha variabilidad tampoco se explica por diferentes grados de serpentización oceánica, ya que este sería un cambio progresivo y no neto, como sucede en realidad. Es muy posible que la variabilidad en los $\delta^{82/76}\text{Se}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y contenidos en FME entre metaserpentinitas y metaperidotitas tenga su origen en la deserpentinización. En un sistema cerrado, los fluidos de deserpentinización serían muy oxidantes (Padrón-Navarta et al., 2023) y no habría ninguna reducción que fraccionase los isótopos de Se. Tampoco podrían variar el $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ o los contenidos en FME. Sin embargo, en un contexto de deserpentinización en sistema abierto se puede dar una reducción relativa de los fluidos de deserpentinización que fraccione los isótopos de Se, o una mezcla con una fuente rica en Se ligero, en FME y en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ poco radiogénico. Las rodingitas podrían ser la fuente de Sr poco radiogénico, ya que presentan concentraciones muy altas de este elemento y composiciones poco radiogénicas. Podrían liberar también Pb a los fluidos de deserpentinización, pero su contribución en el Se sería prácticamente nula. Los metasedimentos estudiados apenas pueden haber contribuido con el Sr de las metaperidotitas, pero sí con el enriquecimiento en los demás FME, con el Se ligero - la variabilidad observada puede deberse a un posterior fraccionamiento redox- y con la reducción relativa de los fluidos de deserpentinización. Sin embargo, es posible que estos metasedimentos fueran emplazados junto al Cerro del Almirez durante la exhumación y que no interactuaran con las metaserpentinitas durante la deserpentinización. En este caso, la fuente de los fluidos externos sería un sedimento que subdujo, y que presentaba un carácter reductor y era rico en FME, en Se ligero y quizá en Sr poco radiogénico.

CONCLUSIONES

En este estudio presentamos las primeras evidencias naturales de deserpentinización en sistema abierto modulada por fluidos derivados de sedimentos. Estos sedimentos tendrían un carácter reductor y el potencial de liberar MVE a los fluidos de deserpentinización. Esto, como modelizaron Padrón-Navarta et al. (2023), tiene grandes implicaciones en la capacidad oxidante de dichos fluidos, que podría verse incrementada o disminuida hasta 1 orden de magnitud.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al contrato predoctoral PREDOC_00939 de la Junta de Andalucía – Consejería de Universidad, Investigación e Innovación - y a la financiación del proyecto RUSTED (PID2022-136471NB-C21) por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Unión Europea.

REFERENCIAS

- Harvey, J., Garrido, C. J., Savov, I., Agostini, S., Padrón-Navarta, J. A., Marchesi, C., Sánchez-Vizcaíno, V. L. & Gómez-Pugnaire, M. T. (2014): 11B-rich fluids in subduction zones: The role of antigorite dehydration in subducting slabs and boron isotope heterogeneity in the mantle. *Chem. Geol.*, **376**, 20-30.
- Laborda López, C. (2019): Evolución petrológica y geoquímica de rodingitas durante la subducción y deshidratación de rocas mantélicas (Complejo Nevado-Filábride, SE de España): implicaciones para el funcionamiento de una zona de subducción.
- Marchesi, C., Garrido, C. J., Padrón-Navarta, J. A., Sánchez-Vizcaíno, V. L. & Gómez-Pugnaire, M. T. (2013): Element mobility from seafloor serpentization to high-pressure dehydration of antigorite in subducted serpentinite: Insights from the Cerro del Almirez ultramafic massif (southern Spain). *Lithos*, **178**, 128-142.
- Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Menzel, M. D., Gómez-Pugnaire, M. T. & Garrido, C. J. (2023): Mantle wedge oxidation from deserpentinization modulated by sediment-derived fluids. *Nat. Geosci.*, **16(3)**, 268-275.
- Varas-Reus, M. I., König, S., Yierpan, A., Lorand, J. P. & Schoenberg, R. (2019): Selenium isotopes as tracers of a late volatile contribution to Earth from the outer Solar System. *Nat. Geosci.*, **12(9)**, 779-782.