

Evaluación de técnicas de procesado de datos geoquímicos en sedimentos marinos analizados con un Itrax Core Scanner

Evaluation of data processing techniques for marine sediments analyzed with an Itrax Core Scanner

Isabel Rodríguez-Germade¹, Belén Rubio¹, Daniel Rey¹, Federico Vilas¹, Virginia Martins^{2,3} y Fernando Rocha²

¹ Departamento de Geociencias Marinas y O. T., Facultad de CC. del Mar Universidad de Vigo, 36310, Lagoas-Marcosende, Vigo, España.

igermade@uvigo.es, brubio@vigo.es, danirey@uvigo.es, fvilas@uvigo.es

² GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. virginia.martins@ua.pt, tavares.rocha@ua.pt

³ CESAM, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

ABSTRACT

Nowadays XRF scanners, like Itrax Core Scanner, are usual tools for sediment cores analysis because they allow for fast, high-resolution delivery of geochemical and physical properties data. At first, raw data could be noisy for light elements according to the X-ray tube used; however, there is no established common standard protocol for data processing. In this study, a core from the transitional zone between Galicia Bank and Galicia Interior Basin was analyzed with an Itrax Core Scanner. Data were processed by using different methodologies and then compared with discrete samples analyzed with ICP-MS. Results show that data reevaluation with the Q-Spec 6.5.2. software and data smoothed using a running mean are advisable because this processing improve the quality of light elements profiles and the correlation with discrete samples.

Key-words: Core Scanner, data processing, running mean.

RESUMEN

Los escáneres de FRX, tal como el Itrax Core Scanner, se han convertido en una herramienta habitual para el análisis de testigos de sedimentos, ya que proporcionan de forma rápida datos geoquímicos y de propiedades físicas con una elevada resolución. Sin embargo, no se ha establecido un protocolo habitual común para el procesado de esos datos, que en función del tubo de rayos-X seleccionado podrían proporcionar datos con mucho ruido para los elementos ligeros. En este trabajo se ha analizado el testigo PC7-1 que fue recogido en la zona de transición entre el Banco Galicia y la Cuenca Interior de Galicia. Los datos obtenidos se procesaron con diferentes metodologías y compararon con muestras discretas analizadas mediante ICP-MS. Se recomienda la reevaluación de los datos con el programa Q-Spec 6.5.2, así como su suavizado con medias móviles ya que mejoran la calidad de los perfiles de los elementos ligeros y las correlaciones con muestras discretas.

Palabras clave: Core Scanner, procesado de datos, media móvil.

Geogaceta, 53 (2013), 85-88.
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 12 de julio de 2012
Fecha de revisión: 25 de octubre de 2012
Fecha de aceptación: 30 de noviembre de 2012

Introducción

Las variaciones en la composición elemental de los sedimentos marinos se utilizan, entre otros objetivos, para identificar cambios ambientales, diagenéticos, sedimentológicos, o para estudiar episodios de contaminación. Los métodos que generalmente se usan para obtener la composición química de los sedimentos obtenidos en sondeos requieren el muestreo de material y el uso de técnicas como la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). En este caso es necesario realizar la digestión total de las muestras, lo cual conlleva un consumo de tiempo considerable. Otra alternativa tam-

bién adecuada es la fluorescencia de rayos-X convencional (FRX), aunque también conlleva la preparación de pastillas o perlas.

En las últimas décadas se han desarrollado una serie de escáneres no destructivos que incorporan análisis de rayos-X y ofrecen datos de alta resolución optimizando su tiempo de adquisición. Entre ellos se encuentra el Itrax Core Scanner (ITRAX) que proporciona imágenes ópticas, radiográficas y variaciones de la composición elemental con una resolución de hasta 100 micras, a partir de secciones de testigo de hasta 1,8 metros de longitud (Croudace *et al.*, 2006). Dependiendo del tubo de rayos-X utilizado se pueden detectar la mayoría de los elementos químicos comprendidos

entre el Al y el U con un límite de detección de pocas ppm. Sin embargo, estos resultados son semicuantitativos, siendo necesario valorar y equiparar esta técnica con otras metodologías convencionales para obtener una mayor fiabilidad (Rubio *et al.*, 2011). Aunque este tipo de escáneres se han utilizado en numerosos estudios científicos en los últimos años (Coolen *et al.*, 2009; Metcalfe *et al.*, 2010; Wilhelms-Dick *et al.*, 2012) no existe todavía un protocolo común para el procesado de los datos obtenidos.

El objetivo principal de este trabajo es comparar diferentes técnicas de procesado de datos con la finalidad de mejorar la fiabilidad de los resultados y la calidad de los

perfiles geoquímicos obtenidos con el ITRAX. Para ello utilizaremos un testigo de pistón procedente del NO del margen continental de Iberia.

Zona de trabajo

El margen continental del oeste de Galicia se extiende desde Cabo Finisterre (43°N) en el norte hasta aproximadamente la latitud 40°N en el sur. Es un margen pasivo no volcánico (Boillot *et al.*, 1979) que presenta una configuración estructural compleja que se ve reflejada en la morfología del fondo marino. Boillot *et al.* (1975) definen cuatro provincias morfo-estructurales en esta zona del margen, que desde la Plataforma Continental (PC) hacia el Oeste serían: la Cuenca Interior de Galicia (CI), la Zona Transicional (ZT), el Banco Galicia (BG) y el margen gallego profundo (MGP) (Fig. 1). El área de trabajo corresponde a una de las plataformas que aparecen en la zona transicional, formada por un conjunto de montañas submarinas y plataformas marginales controlada por fallas normales con una orientación general NE-SO (Vázquez *et al.*, 2008).

Material y métodos

Este trabajo se centra en el testigo de pistón PC7-1 que se recogió en la campaña oceanográfica "Burato 4240" realizada a bordo del B/O Sarmiento de Gamboa en septiembre de 2010. Dicho testigo se extrajo a 1675 m de profundidad en la ZT entre el BG y la CI (Fig. 1). Se recuperaron 5,74 m de sedimentos formado principalmente por arenas bioclásticas muy finas que presentaban un aumento del porcentaje de limos y arcillas hacia la base. Se submuestrearon con tubos (*U-channels*), que fueron analizados con el ITRAX de la Universidad de Vigo. Para ello se utilizó el tubo de Mo con un voltaje de 30 kv y una corriente de 55 mA que genera un haz rectangular de 20 x 0,2 mm perpendicular al eje del testigo. Se realizó una medida cada milímetro, obteniéndose 5658 puntos de medida a lo largo de todo el testigo. El tiempo de exposición a los rayos-X fue de 20 segundos. Los resultados obtenidos se refinaron con el programa Q-Spec (*Cox Analytical Systems*). En los primeros 300 centímetros del testigo se recogieron 151 submuestras que fueron sometidas a una digestión total para analizar elementos traza mediante ICP-MS en

AcmeLabs (Canadá). Para ampliar la información también se analizaron con esta técnica algunos elementos mayoritarios obteniéndose así la concentración de Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sc, Sn, Sb, Ba, La, Dy, Yb, Hf, Ta, W y Pb. El límite de detección osciló entre 0,02 ppm para el Pb y 0,02% para el Al.

Resultados y discusión

Los resultados iniciales del ITRAX proporcionan una medida directa de la concentración elemental promedio del área expuesta a rayos-X en cada intervalo de 1 mm investigado del testigo, y vienen expresados como áreas de pico. Para cada intervalo de medida se ajusta un espectro teórico al obtenido experimentalmente. La bondad del ajuste entre ambos espectros queda determinada por el valor de su MSE (*Mean Square Error*) (Löwemark *et al.*, 2011), considerándose aceptables valores inferiores a 3. Del total de los datos obtenidos para el testigo PC7-1, 1052 espectros (18,6%) presentaron un MSE superior a 3. Para mejorar la fiabilidad de estos datos el fabricante del equipo recomienda su reevaluación con el programa Q-Spec. Para comenzar la reevaluación es necesario seleccionar los elementos químicos con mayor probabilidad de aparecer en la muestra y eliminar aquellos cuya área de pico sea cero para disminuir lo máximo posible el MSE y lograr un mejor ajuste entre la curva de reevaluación y el espectro suma (Cuven *et al.*, 2007). Durante este proceso las áreas de pico se ajustan a las líneas de rayos-X características de cada elemento a través de una aproximación iterativa mediante una función gaussiana con cola de baja energía y una función de fondo plana y escalonamiento continuo. Tras sólo 15 iteraciones, la reevaluación del testigo PC7-1 redujo a 26 (0,46%), el número de espectros con un error superior a 3, mejorando el 97,5% de los datos no fiables antes de este procesado.

El coeficiente de correlación de Pearson entre los datos iniciales y los reevaluados varía entre 0,154 para el Ni y 1 para el Ca y el Fe (N= 5658 y p<0,01). Cuando comparamos ambos datos con muestras discretas analizadas con ICP-MS (Tabla I) se observan buenas correlaciones para la mayoría de los elementos con los datos no procesados. Estas correlaciones mejoran o son muy similares para el 70% de los datos reevaluados, empeorando en el resto de los

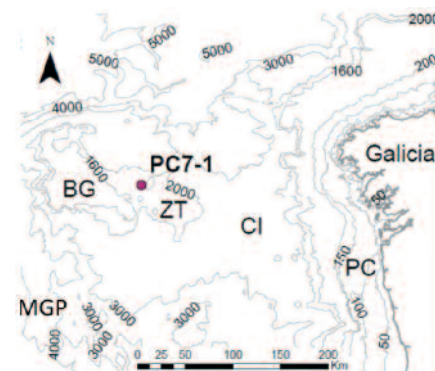


Fig. 1.- Mapa batimétrico del margen continental gallego donde se muestra la posición del testigo PC7-1 (42°40'29"N, 11°09'48"O).

Fig. 1.- Bathymetric map of the continental Galician margin with the position of core PC7-1 (42°40'29"N, 11°09'48"W).

casos debido a la suma de errores que se produce durante las iteraciones de la reevaluación.

Otro de los aspectos mejorables durante el procesado es el derivado del distinto comportamiento de los elementos durante la adquisición de datos, ya que las áreas de pico de cada elemento no solo son proporcionales a su concentración en la muestra, sino también al grado de detección del tubo de rayos-X utilizado. En el PC7-1, el Ca, uno de los elementos altamente detectables con el tubo de Mo, presenta valores altos de área de pico. Esto indica que se encuentra en concentraciones elevadas en la muestra (corroborado con los análisis de ICP-MS) cuyas variaciones quedan bien definidas en el perfil (Fig. 2). Por el contrario, el Al, un elemento ligero y por tanto con un grado de detección bajo para el tubo de Mo, muestra unos valores de área de pico muy bajos. Esto da lugar a un perfil bastante ruidoso, en el que no se pueden apreciar con claridad los cambios composicionales a lo largo del testigo. Las concentraciones obtenidas para este tipo de elementos son además muy sensibles a las variaciones en el contenido en agua y/o en densidad del sedimento del testigo, lo que está relacionado con su porosidad, tamaño de grano y contenido en materia orgánica. Para minimizar estos efectos, Kylland *et al.* (2011) proponen una normalización de los datos elementales dividiéndolos por la suma de la dispersión coherente (sin pérdida de energía) e incoherente (con pérdida de energía), fenómenos dependientes de las variables anteriores. Ambos datos son proporcionados también por el ITRAX. En el perfil del Al del testigo PC7-1 (Fig. 3)

no se observan cambios de definición importantes después de realizar esta normalización, empeorando drásticamente los coeficientes de correlación entre los datos normalizados y las muestras discretas que son no significativos para la mayoría de los casos (Tabla I).

Una segunda alternativa para el procesamiento de los datos consiste en un suavizado por medias móviles (Kylander *et al.*, 2011 y Löwemark *et al.*, 2011), lo que resta peso a los valores atípicos o inconsistentes. De este modo, cada punto representa el promedio de un subconjunto de los datos originales para un intervalo dado (n) que ha de reflejar la tendencia del perfil. En nuestro ejemplo se han utilizado una media móvil cada 10 puntos (1 cm) y cada 20 puntos (2 cm). La figura 3 muestra la notable mejora de definición de los perfiles geoquímicos del Al, originalmente bastante ruidoso, incluso con los datos reevaluados. Además, el procesado con medias móviles consigue aumentar el coeficiente de correlación de Pearson para todos los elementos excepto el Co, obteniéndose mejores resultados con la media móvil de 20 puntos excepto en el caso del Pb (Tabla I).

Conclusiones

La reevaluación de los datos iniciales afecta principalmente a los elementos que se encuentran en bajas concentraciones en la muestra, como por ejemplo el Ni, pero no influye en los elementos muy abundantes como el Ca o el Fe. Esto indica que los datos no procesados obtenidos con el ITRAX permiten tener una idea fiable de las variaciones relativas de los elementos químicos más abundantes a lo largo del testigo de sedimento y por lo tanto son válidos para planificar submuestras en función de los cambios en la composición elemental. Sin embargo, para estudios de más detalle en los que se busque la cuantificación de los elementos o las correlaciones con muestras discretas, se recomienda la reevaluación de los datos ya que se consigue reducir los datos no fiables en un 97,5% con respecto a los datos no procesados.

La normalización de los datos con la suma de la dispersión incoherente y coherente no mejora los perfiles geoquímicos, e incluso empeora las correlaciones con muestras discretas. Por tanto, se considera que este procesado no es útil para testigos marinos arenosos como el PC7-1.

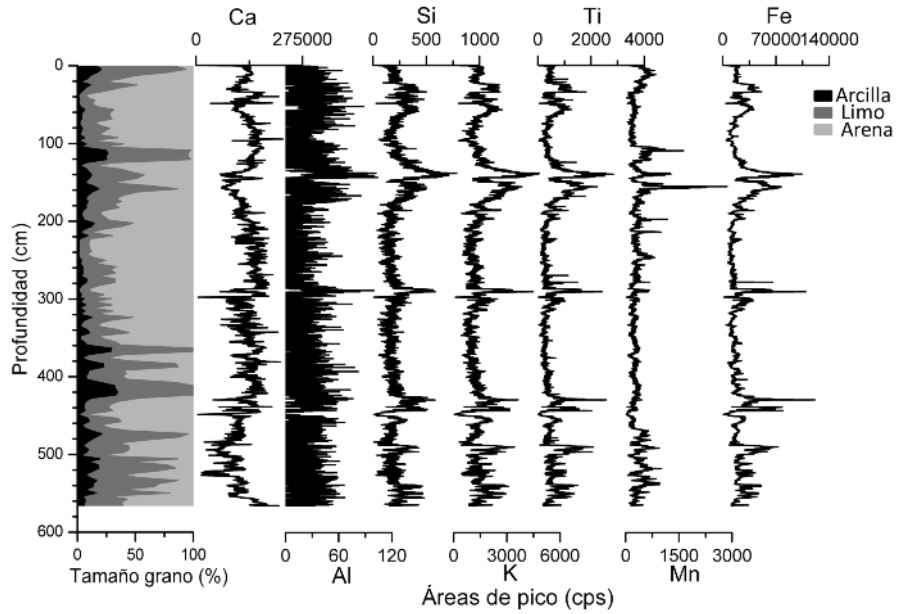


Fig. 2.- Distribución del tamaño de grano del testigo PC7-1 y perfiles geoquímicos de algunos de los elementos medidos con el ITRAX. Los datos han sido reevaluados con el programa Q-Spec y se representan las áreas de pico (calculadas para cada elemento a partir de las cuentas por segundo de los espectros obtenidos) frente a la profundidad.

Fig. 2.- Grain size distribution of PC7-1 core and geochemical profiles of some elements analyzed by an ITRAX. Data were previously reevaluated with the Q-Spec. Peak areas (calculated for each element from the counts per second of the obtained spectra) are represented against depth.

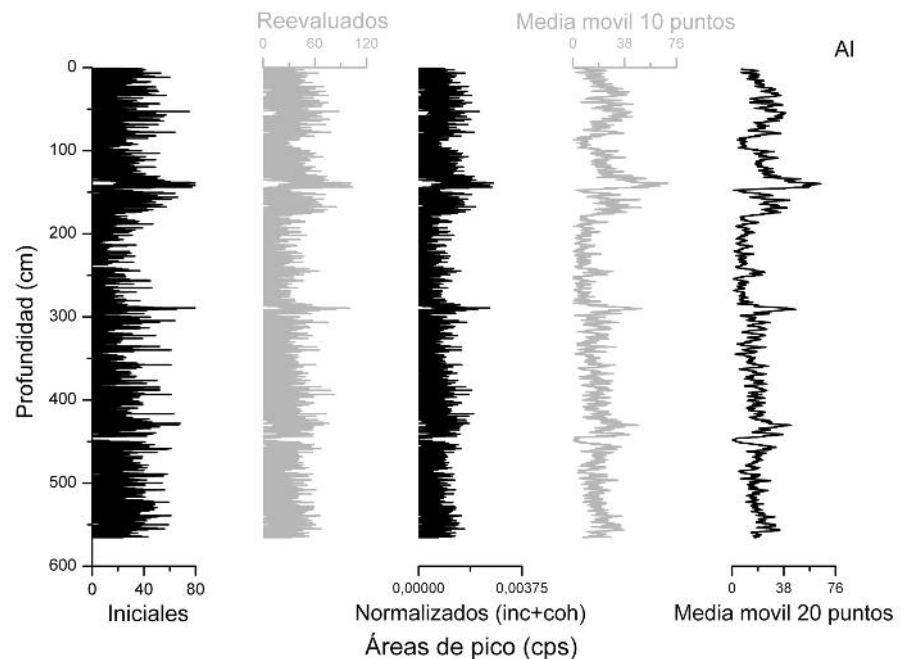


Fig. 3.- Comparación de perfiles de Al aplicando diferentes procesados a los resultados del ITRAX (datos iniciales, reevaluados, normalizados por la dispersión incoherente y coherente, aplicando una media móvil con un intervalo de 10 puntos y aplicando una media móvil con un intervalo de 20 puntos).

Fig. 3.- Comparison between Al profiles using different processing techniques with ITRAX data (raw data, reevaluated data, data normalized by incoherent and coherent scattering and smoothed data using a 10-point running mean and a 20-point running mean).

| ICP-MS | Iniciales | Reevaluados | Reevaluados y normalizados (inc/coh) | Reevaluados y media móvil 10 puntos | Reevaluados y media móvil 20 puntos |
|--------|-----------|-------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Al | 0,626** | 0,649** | 0,030 | 0,666** | 0,674** |
| K | 0,759** | 0,756** | 0,008 | 0,766** | 0,774** |
| Ti | 0,726** | 0,718** | 0,046 | 0,728** | 0,766** |
| Mn | 0,734** | 0,713** | -0,049 | 0,727** | 0,727** |
| Fe | 0,785** | 0,785** | 0,052 | 0,797** | 0,806** |
| Ca | 0,636** | 0,641** | -0,370 | 0,681** | 0,700** |
| Sr | 0,816** | 0,813** | -0,066 | 0,866** | 0,884** |
| Ba | — | 0,677** | -0,115 | 0,690** | 0,707** |
| Cr | — | 0,635** | 0,023 | 0,654** | 0,677** |
| Co | — | 0,404** | 0,053 | 0,401** | 0,399** |
| Ni | -0,351** | 0,128 | 0,058 | 0,134 | 0,153 |
| Cu | — | 0,466** | 0,215** | 0,480** | 0,503** |
| Zn | 0,530** | 0,250** | 0,088 | 0,267** | 0,281** |
| Rb | 0,836** | 0,836** | 0,009 | 0,842** | 0,847** |
| Pb | — | 0,501** | 0,197* | 0,524** | 0,518** |
| V | — | 0,806** | 0,043 | 0,818** | 0,835** |

Tabla I.- Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de elementos medidas con ICP-MS y los datos obtenidos con el ITRAX (datos iniciales, reevaluados, normalizados por la suma de la dispersión incoherente y coherente, aplicando una media móvil cada 10 puntos y aplicando una media móvil cada 20 puntos). * La correlación es significativa a nivel 0,05 (bilateral). ** La correlación es significativa a nivel 0,01 (bilateral).

Table I.- Pearson correlation coefficients between ICP-MS data and ITRAX data (raw data reevaluated data, data normalized by incoherent and coherent scattering, using a 10-points running mean and a 20-points running mean). * The correlation is significant at 0.05 level (bilateral). **The correlation is significant at 0.01 level (bilateral).

Las medias móviles son una herramienta sencilla y útil para suavizar los datos obtenidos con el ITRAX, ya que consiguen mejorar significativamente los perfiles geoquímicos, especialmente de los elementos ligeros como el Al. Por tanto, se recomienda el uso de este tratamiento estadístico para mejorar los resultados de elementos ligeros en lugar de repetir el análisis con el tubo de Cr (con mayor sensibilidad para este tipo de elementos) ya que esta última opción supone un mayor consumo de tiempo y energía, así como un mayor deterioro de los sedimentos del testigo por desecación. Además, la aplicación de medias móviles aumenta notablemente la correlación entre los resultados del ITRAX y muestras discretas analizadas con ICP-MS, minimizando los

en la reevaluación. Para el testigo PC7-1 las mejores correlaciones se obtienen con la media móvil de 20 puntos porque las muestras discretas se tomaron cada 2 centímetros. Los intervalos más adecuados para las medias móviles dependerán de la resolución de las muestras discretas.

Agradecimientos

I.R-G agradece la financiación del programa FPU (Ministerio de Educación) y la financiación de los proyectos, CGL2010-16688 y IPT-310000-2010-17 y CGL2010-16688 del MINECO, 09MMA012312PR y 10MMA312022PR de la Xunta de Galicia. Se agradece a los tres revisores anónimos las sugerencias y comentarios sobre el trabajo.

Referencias

- Boillot, G., Dupeuble, P.A. y Musellec, P. (1975). *Bulletin Société Géologique de France*, 7, 462-480.
- Boillot, G., Auxietre, J.L., Dunand, J.P., Dupeuble, P.A. y Mauffret, A. (1979). En: *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margins and Paleoenvironment* (M. Talwani, W. Hayet y W.B.F. Ryan, Eds.). M Ewing Series, Washington D.C.: American Geophysical Union, 3, 138-153.
- Coolen, M.J.L., Saenz, J.P., Giosan, L., Trowbridge, N.Y., Dimitrov, P., Dimitrov, D. y Eglinton, T.I. (2009). *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 610-621.
- Croudace, I.W., Rindby, A. y Rothwell, R.G. (2006). En: *New techniques in Sediment Core Analysis* (R.G. Rothwell, Ed.). Geological Society, London, Special Publications, 267, 51-63.
- Cuven, S., Francus, P. y Cremer, J.F. (2007). *Protocoles d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X de type "ITRAX Core Scanner"*. Rapport de recherche N° 954. ISBN: 978-2-89146-552-6.
- Kylander, M.E., Ampel, L., Wohlfarth, B. y Veres, D. (2011). *Journal of Quaternary Science*, 26, 109-117.
- Löwemark, L., Chen, H.-F., Yang, T.-N., Kylander, M., Yu, E.-F., Hsu, Y.-W., Lee, T.-Q., Song, S.-R. y Jarvis S. (2011). *Journal of Asian Earth Sciences*, 40, 1250-1256.
- Metcalfe, S.E., Jones, M.D., Davies, S.J., Noren, A. y Mackenzie, A. (2010). *Holocene*, 20, 1195-1206.
- Rubio, B., Rey, D., Bernabeu, A., Vilas, F., Rodríguez-Germade, I. y Ares, A. (2011). En: *Métodos y técnicas en investigación marina* (Ed. Tecnos). Varoprinter, Madrid, 383-393.
- Vázquez, J.T., Medialdea, T., Ercilla, G., Somoza, L., Estrada, F., Fernández Puga, M.C., Gallart, J., Gràcia, E., Maestro A. y Sayago, M. (2008). *Marine Geology*, 249, 128-149.
- Wilhelms-Dick, D., Westerhold, T., Röhl, U., Wilhelms, F., Vogt, C., Hanebuth, T.J.J., Römmermann, H., Kriewis, M. y Kasten, S. (2012). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 1574-1584.