

## Chaminés e crostas carbonatadas associadas ao escape de fluidos ricos em metano no Golfo de Cadiz

V. Magalhães<sup>(a,c,1)</sup>, C. Vasconcelos<sup>(b)</sup>, L. Gaspar<sup>(a)</sup>, L. Pinheiro<sup>(c,a)</sup>, M. Ivanov<sup>(d)</sup>,  
V. Díaz-del-Río<sup>(e)</sup> & L. Somoza<sup>(f)</sup>

a – Dep. Geologia Marinha, Instituto Geológico e Mineiro, 2721-866 Alfragide, Portugal

b - ETH-Zentrum, Geologisches Institut, CH-8092 Zürich, Switzerland

c – Dep. de Geociências, Univ. de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

d - UNESCO Center for Marine Geosciences, Moscow State University, Rússia

e - Instituto Espanhol de Oceanografia, Puerto Pesquero s/nº, 29640 Fuengirola, Spain; f - IGME-Madrid, Spain

1 - vitor.magalhaes@igm.pt

### RESUMO

**Palavras-chave:** vulcanismo de lama; carbonatos autigénicos; oxidação de metano; golfo de Cadiz.

Durante as campanhas TTR-11 e TTR-12 (realizadas em 2001 e 2002, respectivamente) foram realizadas dragagens de arrasto no domo Iberico; a Oeste deste domo no canal principal da Veia de Água Mediterrânea (MOW), e na Crista Formigas. Estas dragagens permitiram a recolha de grande quantidade de chaminés e crostas carbonatadas. Neste trabalho, apresentam-se resultados preliminares do estudo destas chaminés e crostas. Essencialmente são compostas por intrapelbiomicritice. A sua composição mineralógica consiste essencialmente de dolomite, calcite magnesiana, quartzo, feldspatos e argilas. Bioclastos de foraminíferos (globigerinoides), ostracodes e *pellets* são também observados. Óxidos de ferro e manganés foram também identificados e o cimento é essencialmente biomicrite. Em diferentes amostras colhidas ao longo de perfis transversais de cada chaminé observa-se uma variação na relação dolomite/calcite entre o interior e o exterior. Teores percentuais de dolomite apresentam variações de 17 % na parte interior até 47 % na parte exterior da chaminé. Relativamente aos teores de SiO<sub>2</sub> (16-19 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3-4 %) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-7 %) não são observadas variações significativas. As análises de isótopos estáveis de carbono e oxigénio revelam teores muito negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  (até -46.88 ‰ vs. PDB) e valores de  $\delta^{18}\text{O}$  positivos (até + 4.90 ‰ vs. PDB), valores típicos de oxidação de metano como a fonte principal de carbono para os carbonatos autigénicos. Observações em microscópio electrónico de varrimento revelam evidências de actividade microbiana que pode ter tido uma provável contribuição na produção destes minerais carbonatados.

### ABSTRACT

**Keywords:** mud volcanism; authigenic carbonates; methane oxidation; gulf of Cadiz.

During the TTR-11 and TTR-12 cruises (2001 and 2002) dredge profiles were collected on the Iberico dome, the west of this structure, on the main channel of the MOW, and in the Hormigas Ridge; these yielded a large amount of carbonate crusts and chimneys. In this work the preliminary results of the study of these chimneys and crusts, which consist essentially of intrapelbiomicrite, is presented. Petrographic and XRD shows that their mineralogical composition consists mainly of dolomite, high magnesium calcite, quartz, feldspar and clays. Bioclasts of planctonic foraminifera (globigerinoids), ostracods and pellets are also observed. Iron and manganese oxides are present and the cement is essentially biomicrite. In different samples from the same chimney a variation on the dolomite/calcite ratio is observed from the interior to the external part of the chimneys. Values of percentage of the dolomite show a variation from up to 47% in the interior to 17 % in the exterior. As regards SiO<sub>2</sub> (19-16%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4-3%) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-7%), the variations observed are not significant. Stable isotope analysis of Carbon give low  $\delta^{13}\text{C}$  values (down to -46.88 ‰ vs. PDB) and  $\delta^{18}\text{O}$  up to + 4.90 ‰ vs. PDB; these values suggest that methane oxidation is the major carbon source for the authigenic carbonate. SEM observations indicate microbial activity may have contributed to the production of the carbonate minerals.

### Introdução

Desde 1999 que o Golfo de Cadiz tem sido objecto de investigação do projecto INGMAR (FCT) do Departamento de Geologia Marinha do Instituto Geológico e Mineiro. Em colaboração com o Programa *Training Through Research* (TTR) da UNESCO/IOC e a Universidade de Moscovo, foram realizados quatro cruzeiros oceanográficos nesta área (TTR-09, TTR-10, TTR-11 e TTR-12) para o estudo da ocorrência de hidratos de metano e estruturas associadas ao escape de fluidos, em particular vulcões de lama, *pockmarks*, e a ocorrência de chaminés e crostas de carbonatos autigénicos (Pinheiro *et al.*, *in press*). Esta investigação, complementada com as campanhas ANASTASYA 2000, ANASTASYA 2001 e Cadipor, permitiu até agora a descoberta e o estudo de 29 vulcões de lama, com recuperação de hidratos de metano em 3 deles, e a identificação de extensas áreas com ocorrência de chaminés e crostas carbonatadas (Figura 1).

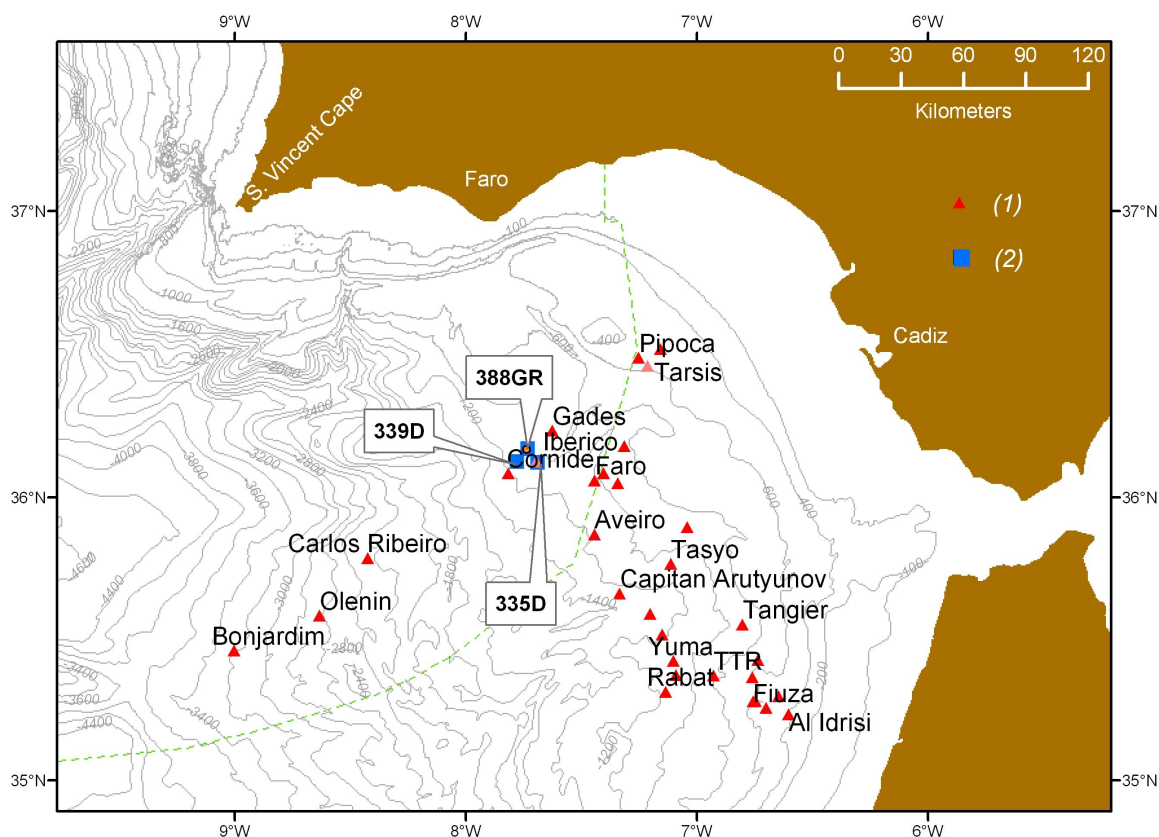


Figura 1 - Mapa do Golfo de Cadiz com a localização de vulcões e diapiros de lama. (1) Vulcões e diapiros de lama, (2) Localização das amostras descritas neste estudo. (a linha a tracejado corresponde ao limite da ZEE Portuguesa).

A área a Sul e a Sudoeste da Crista Diapirica do Guadalquivir e a área a Sudoeste da Crista das Formigas foram investigadas durante as campanhas TTR-11 (Leg 3) e TTR-12 (Leg 2) (em 2001 e 2002 respectivamente), tendo sido realizada a aquisição de perfis de sísmica e reflexão, sonar de varrimento lateral (MAK), observação com vídeo e amostragem com dragagens de arrasto e com dragas controladas por vídeo. Esta área é caracterizada por um muito forte *backscatter* nas imagens de sonar e por uma topografia de fundo muito irregular, com estruturas morfológicas e sedimentares que correspondem a estruturas de escape de fluidos (vulcões e diapiros de lama), assim como estruturas sedimentares associadas com o fluxo da Veia de Água Mediterrânea (MOW). Tendo por base os dados colhidos durante as campanhas TTR-11 e TTR-12, complementados com os dados das campanhas ANASTASYA 2000 e 2001 foi possível verificar que o forte *backscatter* observado nesta área corresponde a extensas zonas do fundo que se apresentam cobertas por crostas e chaminés carbonatadas (Somoza *et al.*, 2002).

## Material e métodos

As amostras estudadas neste trabalho foram colhidas por dragagem de arrasto em 3 áreas: (1) no domo Ibérico onde as chaminés foram descobertas durante a campanha ANASTASYA 2000; (2) a Oeste do domo Ibérico, no canal principal do fluxo da Veia de Água Mediterrânea; (3) na Crista Diapirica Formigas.

As chaminés apresentam formas variadas, que variam entre tubular, cônica, espiral, por vezes com “ramificações” ou nodular. O canal interior pode estar aberto ou totalmente preenchido por material. Relativamente à dimensão, apresentam uma grande variabilidade, podendo chegar a atingir 4 metros de comprimento (observadas em vídeos) e cerca de 50 cm de diâmetro. A figura 2 ilustra o aspecto de algumas das chaminés estudadas.

As crostas amostradas correspondem a formas planares com espessuras que podem atingir 9 cm e largura de cerca de 1 metro. Nas observações do fundo com vídeo verifica-se que quase todas as chaminés se apresentam tombadas e em geral muito fragmentadas.

A petrografia dos carbonatos foi estudada em lâmina delgada e foram realizadas observações em microscópio electrónico de varrimento – SEM, juntamente com análise elementar EDX (por análise da energia de raios-X dispersada), em colaboração com o Departamento de *Earth Sciences* do ETH, de Zurique. A mineralogia total e a abundância relativa das diferentes fases minerais foram determinadas por difracção de raios-X (Magalhães *et al.*, 2002). Análises de razões isotópicas estáveis para o carbono e oxigénio foram determinadas em amostra total, por análise do CO<sub>2</sub> libertado por ataque com ácido fosfórico a 100%, a 25°C, em vácuo, utilizando um espectrómetro de

massa *VG Micromass 903* do ETH. Os resultados isotópicos apresentam-se sob a notação standard  $\delta$ , relativa ao standard internacional PDB (Craig, 1957). A precisão analítica é de  $\pm 0.1\%$  para o  $\delta^{13}\text{C}$  e de  $\pm 0.2\%$  para o  $\delta^{18}\text{O}$ .

As amostras para análise de DRX e de isótopos foram colhidas por perfuração, ao longo de perfis longitudinais e transversais nas chaminés.



Figura 2.a - Chaminés e crostas carbonatadas recolhidas no diapiro de lama Ibérico.

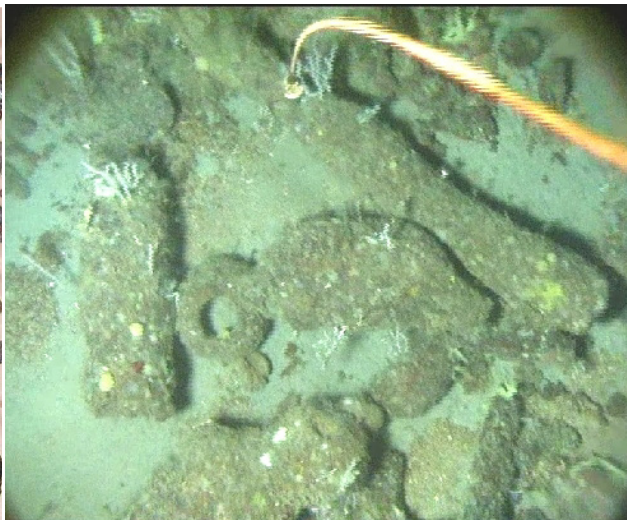


Figura 2.b - Fotografia do fundo do mar, ilustrando aspecto do campo de chaminés no diapiro de lama Ibérico (profundidade de 980 m).

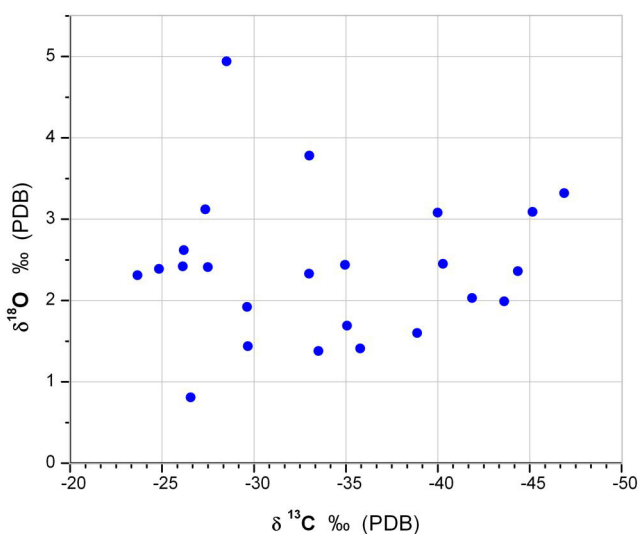


Figura 3: Composição isotópica das chaminés e crostas carbonatadas.

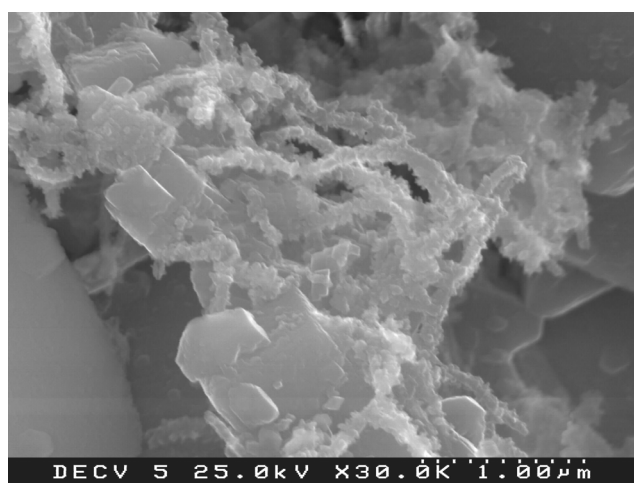


Figura 4: Imagem SEM de uma crosta (3458-A3), ilustrando romboedros de dolomite intergranular e prováveis filamentos de bactérias.

## Resultados

As crostas e as chaminés estudadas consistem essencialmente em intrapelbiomicrite cuja composição mineralógica determinada por petrografia e DRX consiste essencialmente em dolomite, calcite magnesiana, calcite, quartzo, feldspatos e minerais argilosos. Bioclastos de foraminíferos planctónicos (globigerinoides), ostracodes e *pellets* são também observados assim como óxidos de ferro e manganés. O cimento é essencialmente biomicritico, constituído por agregados e romboedros equigranulares de calcite, calcite magnesiana e dolomite de dimensões inferiores a  $15 \mu\text{m}$ .

Em diferentes amostras da mesma chaminé observa-se uma variação na relação dolomite/calcite, da parte mais interna para a parte externa. Teores percentuais de dolomite apresentam variações de 17 % na parte interior, até 47

% na parte externa da chaminé. Relativamente aos teores de SiO<sub>2</sub> (16-19 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3-4 %) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-7 %) não são observadas variações significativas.

Análises de isótopos estáveis de carbono apresentam valores  $\delta^{13}\text{C}$  que variam entre - 24 ‰ e - 47 ‰ vs. PDB. Os teores isotópicos do oxigénio apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  a variar entre +1 ‰ e +5 ‰ vs. PDB (figura 3).

## Discussão e conclusões

O fraccionamento isotópico do carbono durante a precipitação dos carbonatos é relativamente insensível a variações da temperatura; por isso, a composição do mineral é um bom indicador da composição isotópica do carbono inorgânico total dissolvido na solução a partir da qual os minerais precipitam. A composição isotópica do carbono nas amostras de chaminés e crostas apresenta valores que correspondem a valores típicos de oxidação de metano. As observações de SEM revelam estruturas microbianas típicas como filamentos (figura 4), estruturas tipo haltere, agregados framboidais e tipo couve-flor, indicando que a actividade microbiana teve muito provavelmente um importante papel na formação dos minerais carbonatados. A observação de pirite framboidal é indicadora de que muito provavelmente a oxidação do metano se deu na zona sulfato redutora.

Conclui-se assim, com base nos elementos disponíveis, que as crostas e chaminés correspondem à litificação de sedimentos por precipitação de dolomite e calcite autigénica, devendo a actividade microbiana ter tido, muito provavelmente, um contributo importante na produção destes minerais carbonatados.

O metano (biogénico ou termogénico) ao ascender na coluna sedimentar é oxidado, provavelmente na zona sulfato-redutora, de acordo com a reacção (Reeburgh, 1980):  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$

## Agradecimentos

Este trabalho e os cruzeiros TTR foram financiados pelo Projecto INGMAR (PLE/4/98, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia - FCT) do Departamento de Geologia Marinha do Instituto Geológico e Mineiro, em colaboração com o Programa TTR da Comissão Intergovernamental da UNESCO, a Universidade de Moscovo, o Centro ETH em Zurique. Um agradecimento especial para as tripulações e equipas científicas das campanhas TTR e TASYO/ANASTASYA.

## Bibliografia

- Craig, H. (1957) - Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.12: 133-149.
- Magalhães, V. H.; Bobos, J.; Gaspar, L.; Pinheiro, L. M.; Monteiro, H. & Ivanov, M. K. (2002) - Mineralogy and geochemistry of Carbonate chimneys from the Gulf of Cadiz: preliminary results, In: Cunha, M. R., Pinheiro, L. M. & Suzyumov, A. (eds.) *Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC), Workshop Report n° 183*, 18 p.
- Pinheiro, L. M.; Ivanov, M. K.; Sautkin, A. P.; Akhmanov, G. G.; Magalhães, V. H.; Volkonskaya, A.; Monteiro, H.; Somoza, L.; Gardner, J.; Hamouni, N. & Cunha, M. R. A new mud-volcano field discovered off S. Iberia and the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise. *Marine Geology*, (In press).
- Reeburgh W. S. (1980) - Anaerobic methane oxidation: rate depth distribution in Skan Bay sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 47: 345-352.
- Somoza, L.; Gardner, J. M.; Díaz-del-Río, Vázquez, J. T.; Pinheiro, L. M.; Hernández-Molina, F. J. & TASYO/ANASTASYA shipboard scientific parties (2002) - Numerous Methane Gas-related Sea Floor Structures Identified in Gulf of Cadiz. *EOS*, Vol 83, n° 47: 541-549.