

Relación entre oxidación anaeróbica del metano y chimeneas de carbonatos autigénicos del Golfo de Cádiz: evidencias mineralógicas, geoquímicas y petrológicas

Relation between anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonates chimneys of Gulf of Cadiz: mineralogical, geochemical and petrological evidences

R. Merinero¹, R. Lunar¹, L. Somoza², C. Menor-Salván³, M. Ruiz-Bermejo³,
V. Díaz-del-Río⁴ y J. Martínez-Frías³

- 1 Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, rmeriner@geo.ucm.es
2 División de Geología Marina, IGME, 28003 Madrid
3 Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir km. 4.2, Torrejón de Ardoz., 28850, Madrid
4 Centro Oceanográfico de Málaga, Instituto Español de Oceanografía, Fuengirola, 29640 Málaga

Resumen: A partir de datos mineralógicos, geoquímicos y petrológicos procedentes de chimeneas de carbonatos autigénicos del Golfo de Cádiz se ha establecido la relación entre el metano, y en concreto de la oxidación anaeróbica del mismo en el interior de los sedimentos, y la formación de las chimeneas. La composición mineralógica de las chimeneas (dolomita rica en hierro y ankerita), la presencia de sulfuros y oxihidróxidos de hierro pseudomorfo con textura framboidal, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (-9,24‰ y -38,36‰), los compuestos orgánicos encontrados en el interior de las chimeneas (hidrocarburos alcanos con menos de 20 carbonos y los isoprenoides regulares farnesano, pristano y fitano) y las microfábricas de carbonatos (pelloides, pellets, grumos de carbonatos y nódulos esféricos de carbonato) indican una estrecha relación entre oxidación anaeróbica del metano y la formación de las chimeneas.

Palabras clave: Chimeneas de carbonatos, metano termogénico, sulfuros de hierro framboidales.

Abstract: From mineralogical, geochemical and petrological data of authigenic carbonates chimneys of the Gulf of Cadiz, we are established the relation between methane, and more specifically the anaerobic oxidation of methane inner of sediments, and the formation of chimneys. The mineralogical composition of chimneys (rich Fe dolomite and ankerite), presence of iron sulphides and pseudomorph oxyhydroxides with framboidal texture, the $\delta^{13}\text{C}$ values (-9.24‰ y -38.36‰), the organic compounds found inner of chimneys (n-alkanes with $n < 20$ and the regular isoprenoids crocetane, pristane and phytane) and the microfabric of carbonates (peloids, pellets, clotted carbonates and spherical nodules of carbonate) indicate a close relation between anaerobic oxidation of methane and the formation of the chimneys.

Key words: Carbonate chimneys, termogenic methane, framboidal iron sulphides.

INTRODUCCIÓN

El Golfo de Cádiz contiene una gran variedad de estructuras de fondo marino asociadas a las emisiones frías de metano y otros hidrocarburos (León *et al.*, 2006), siendo las chimeneas de carbonatos (Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Merinero *et al.*, 2006) y los nódulos de hierro-manganeso (González *et al.*, 2007) las más destacadas desde el punto de vista geoquímico y mineralógico, con una importante papel de la actividad de determinados microorganismos extremófilos en su formación mediante la oxidación anaeróbica del metano y de la reducción de sulfatos (Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Niemann *et al.*, 2006). Dicho proceso podría estar mediado por consorcios de arqueas y bacterias que oxidarían el metano y producirían la reducción de sulfatos, con un importante descenso de la alcalinidad favoreciendo la formación de carbonatos y sulfuro de hidrógeno. En presencia de Fe^{2+} y materia orgánica y con disponibilidad de espacio es posible la precipitación de sulfuros de hierro con diferentes

morfologías, principalmente framboidal, en el interior de las chimeneas (Merinero *et al.*, 2006).

La recogida de las chimeneas tuvo lugar en el Golfo de Cádiz, en sendas campañas oceanográficas a bordo del B/O Cornide de Saavedra, durante los años 2000 y 2001 (Díaz-del-Río *et al.*, 2003). Se ha trabajado con 23 muestras correspondientes a cuatro lugares distintos de recogida: los volcanes de fango Coruña y Arcos (814 y 880 metros de profundidad respectivamente) y los montículos Ibérico y Cornide (entre 870 y 1145 metros de profundidad).

El objetivo de este trabajo es establecer evidencias que relacionen la presencia de metano en los sedimentos del Golfo de Cádiz, la oxidación anaeróbica del mismo y la formación de las chimeneas. Para ello se ha realizado un detallado estudio mineralógico, geoquímico (isotópico y orgánico) y petrológico de las chimeneas, y cuyos resultados se muestran a continuación.

RESULTADOS

Las chimeneas están compuestas por carbonatos microcristalinos que contienen en su interior, principalmente, granos de cuarzo y conchas de foraminíferos y ostrácodos junto con cantidades menores de filosilicatos, óxidos de hierro y titanio y otros restos esqueléticos de origen incierto. Sin embargo, el rasgo mineralógico más destacado de las mismas es la presencia de sulfuros de hierro con morfologías framboidales y euhedrales (Fig. 1), rellenando porosidad primaria (interior de conchas de foraminíferos y ostrácodos y espacio entre clastos) y que, salvo en las muestras procedentes del volcán Arcos, han sufrido un proceso pseudomorfo de oxidación pasando a oxihidróxidos de hierro (Merinero *et al.*, 2006).

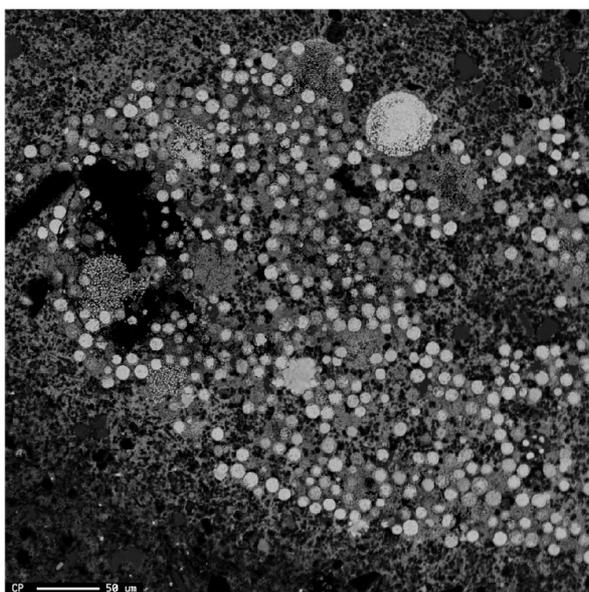


FIGURA 1. Imagen obtenida mediante microscopio electrónico de barrido, muestra un cluster o racimo de framboides, textura típica de las chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz.

La mineralogía principal de las chimeneas, determinada mediante DRX, es dolomita rica en hierro y ankerita y en algunas muestras también calcita magnesiana. En algunas muestras el cuarzo es también un mineral principal. Como minerales accesorios se han detectado cuarzo, calcita y goethita.

Aunque la mayoría de los carbonatos microcristalinos que componen las chimeneas presenta una textura bastante homogénea, se han observado algunas microfábricas internas (Fig. 2):

- Pellets y peloides de morfología elipsoidal, tamaño uniforme (entre 5 y 10 μm), contorno regular y bordes nítidos.
- Grumos o coágulos de carbonatos (clotted) con textura interna borrosa y contorno y tamaños irregulares.
- Nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño (<2 μm) alrededor.

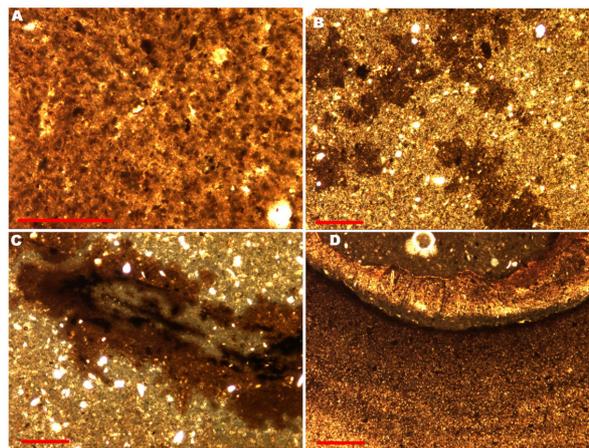


FIGURA 2. Principales microfábricas de carbonatos observadas. (A y B) Fábrica con peloides y grumos de carbonatos (clotted); (C y D) Fábrica con nódulos esféricos de carbonato microcristalino. Imágenes realizadas con microscopio óptico de luz transmitida y escala = 100 μm .

Se han realizado análisis isotópicos de ^{13}C y ^{18}O a tres chimeneas diferentes. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ muestran empobrecimientos de ^{13}C con respecto a PDB que varían entre -9,24‰ y -38,36‰, mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -1‰ y 6,65‰ (Fig. 3).

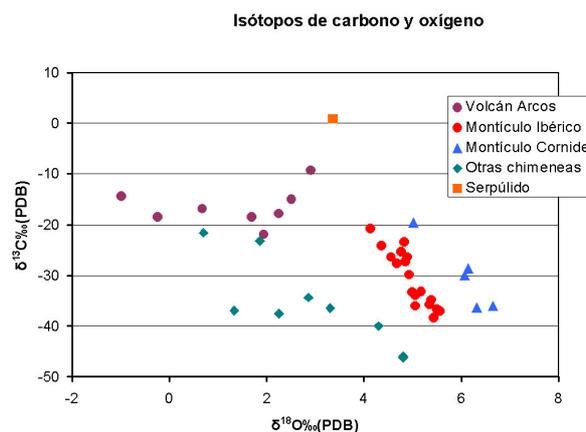


FIGURA 3. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ y comparación con otras chimeneas del Golfo de Cádiz (Díaz-del-Río *et al.*, 2003).

Se ha realizado análisis de compuestos orgánicos a tres muestras diferentes mediante SPME-GC/MS (Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Mass Spectrometry), detectándose n-alcenos en todas las muestras analizadas, variando entre cadenas C_{12} y C_{20} con abundancia remarcable de cadenas C_{14} y sin predominio entre cadenas pares o impares (Fig. 4). La no detección de cadenas entre C_{27} y C_{31} , relacionadas con la existencia de lípidos cerosos derivados de plantas superiores, puede interpretarse como ausencia de aportes de materiales orgánicos de origen terrígeno y de otros componentes alóctonos. Los hidrocarburos isoprenoides regulares detectados en todas las muestras son farnesano, norpristano, fitano y pristano y el isoprenoide tipo t crocetano (Fig. 4).

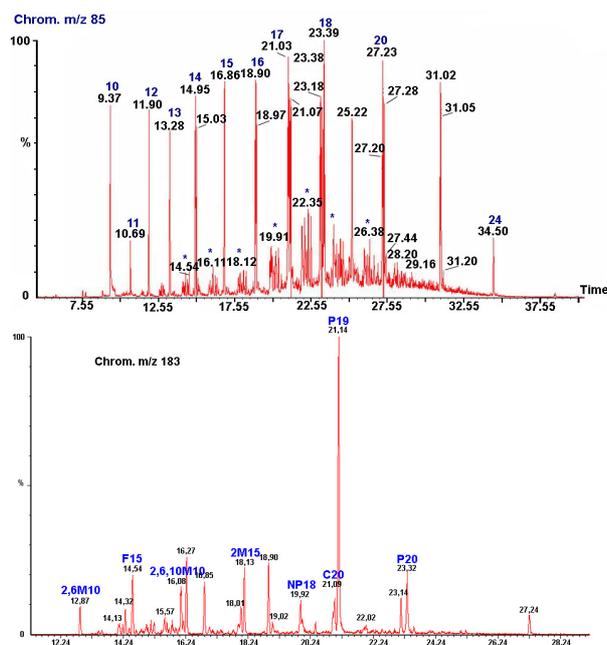


FIGURA 4. Arriba, cromatograma m/z 85 donde los números representan el número de carbonos de los alcanos detectados. Abajo, cromatograma m/z 183 donde se han detectado los isoprenoides famesano (F15), norpristano (NP18), crocetano (C20), pristano (P19) y fitano (P20).

DISCUSIÓN

En anteriores trabajos se han aportado diferentes pruebas para la conexión entre el metano, que actualmente es consumido en su práctica totalidad en el interior del sedimentos (Niemann *et al.*, 2006), y los carbonatos autigénicos que se encuentran en el fondo marino del Golfo de Cádiz. Los trabajos geofísicos han aportado evidencias sobre procesos geológicos responsables de la formación de estructuras de fondo marino y de la migración de fluidos desde el interior de los sedimentos hasta el interfaz con el agua marina (León *et al.*, 2006), destacando los movimientos gravitacionales relacionados con tectónica salina, la tectónica compresiva procedente del empuje del orógeno Bético-Rifeño y la disociación de hidratos de gas por la influencia térmica de la corriente submarina procedente del mar Mediterráneo. Por otro lado, los trabajos biológicos, además de aportar ciertos datos sobre compuestos orgánicos atrapados en carbonatos autigénicos, han identificado especies de fauna quimiosintética que se alimentan del metano y sobre todo del sulfuro de hidrógeno que queda atrapado en el sedimento después de la oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos, como por ejemplo bacterias gigantes (*Beggiatoa* sp.), bivalvos quimiosintéticos (*Calyptonea* sp.) y varias especies de gusanos de tubo (Niemann *et al.* 2006).

Los pellets y peloides presentes en algunas microfábricas de carbonatos asociados a emisiones de metano, han sido interpretados por diversos autores como restos de la actividad metabólica de algunos de estos organismos quimiosintéticos como, por ejemplo, los gusanos de tubo (Peckmann y Thiel, 2004) a causa de su similitud con pellets fecales (morfología

elipsoidal y tamaño uniforme). Su detección en el interior de las chimeneas puede interpretarse como una evidencia indirecta de la presencia de estas comunidades en el fondo marino del Golfo de Cádiz. Por otro lado, las microfábricas de grumos o coágulos han sido interpretadas como resultado de la formación de microambientes químicos en el interior del carbonato debido al metabolismo microbiano (Peckmann y Thiel, 2004), mientras que la formación de nódulos esféricos de carbonato y la zonación en el contenido en hierro se atribuye a la actividad microbiana que continúa en el interior de pequeños orificios y vesículas con atrapamiento de gas (Peckmann y Thiel, 2004). Por lo tanto, su desarrollo en el interior de las chimeneas del Golfo de Cádiz es indicativo de la actividad de microorganismos que oxidan el metano.

La reducción de sulfatos junto con la oxidación anaeróbica del metano favorece la precipitación de carbonatos mediante un incremento localizado de la alcalinidad (Peckmann y Thiel, 2004). Además, el sulfato libre en las aguas del océano se encuentra en forma de pares sulfato-magnesio, por lo que su reducción implica la liberación de Mg^{2+} . La disponibilidad de Fe^{2+} puede variar la composición de la dolomita, formándose dolomita rica en hierro o incluso ankerita, con la que forma una solución sólida limitada. Las chimeneas del Golfo de Cádiz están compuestas principalmente por dolomita y/o ankerita, lo cual es un indicador de formación en un ambiente con pH alto, baja concentración de fosfatos y sulfatos, alta disponibilidad de Fe^{2+} y alta velocidad del proceso de reducción de sulfatos (Warthmann *et al.*, 2000), que en el interior de los sedimentos tiene lugar de forma simultánea a la oxidación anaeróbica del metano. Por otro lado, el proceso de oxidación anaeróbica del metano junto con la reducción de sulfatos libera gran cantidad de sulfuro de hidrógeno, que, en condiciones de alto contenido en Fe^{2+} , provoca la precipitación de sulfuros de hierro (Berner, 1984). Además de azufre y hierro, la disponibilidad de espacio, la presencia de materia orgánica y la conservación de las condiciones reductoras son otros requisitos necesarios para la formación de sulfuros (Berner, 1984), por eso su presencia suele estar asociada a porosidad interna de los carbonatos que, como en el caso de las chimeneas del Golfo de Cádiz, suele concentrarse en el interior de conchas de foraminíferos así como en porosidad generada entre clastos. Los sulfuros y los oxihidróxidos de hierro pseudomorfos presentes en las chimeneas son evidencias de dicho proceso de reducción de sulfatos, que en condiciones anaeróbicas y en presencia de materia orgánica y otros donantes de electrones está relacionado con la actividad de bacterias sulfato reductoras.

El consumo de metano está acompañado de la reducción de sulfatos con relaciones AOM/SR inferiores a 1 (Niemann *et al.*, 2006) indicando la presencia de otros donantes de electrones además del metano: materia orgánica procedente de zonas con alta actividad biológica en capas superiores del océano

Atlántico, y/o otros hidrocarburos más pesados que el metano. Este hecho explica el origen principalmente termogénico del metano emitido en el Golfo de Cádiz (Stadnitskaia *et al.*, 2006): los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos para metano procedente del sedimento oscilan entre -23 y -67‰, mientras que para otros hidrocarburos de cadena más larga (2 y 3 carbonos) los valores son mayores y oscilan entre -13 y -34‰ (Stadnitskaia *et al.*, 2006). Los carbonatos asociados a emisiones de metano se caracterizan por presentar valores bajos de $\delta^{13}\text{C}$, aunque significativamente mayores que los del metano que sirve como fuente de carbono, lo que indica que en la formación de los mismos se produce aporte de carbono de otras fuentes (Peckmann y Thiel, 2004). Los valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ para las chimeneas evidencian su formación a partir de oxidación anaeróbica de metano principalmente de origen termogénico, con mezcla, en algunas muestras, con metano de origen biogénico.

La distribución de n-alcenos con predominancia de n-C₁₄ en el rango n-C₁₀ a n-C₂₀ es consistente con el aporte de lípidos a partir de arqueas y bacterias sulfato reductoras (Peckmann y Thiel, 2004). La diagénesis de mono y dialquil-gliceril éteres y ésteres unidos a ácidos grasos procedentes de bacterias sulfato reductoras podría generar estos alcanos (Orphan *et al.*, 2001). La presencia del isoprenoide crocetano puede atribuirse a arqueas que consumen metano en condiciones anaeróbicas (Peckmann y Thiel, 2004), mientras que otros isoprenoides más abundantes como el fitano y los hidrocarburos relacionados pristano y farnesano, son posibles derivados diagenéticos del arqueol e hidroxiarqueol. La mayor abundancia del fitano y la menor importancia del pristano sugieren que el origen de los isoprenoides regulares sea a partir de lípidos isopreniles de arqueas (Peckmann y Thiel, 2004).

CONCLUSIONES

En este estudio se han encontrado las siguientes evidencias que relacionan la emisión del metano, su oxidación en el interior del sedimento junto a la reducción de sulfatos, y la formación de carbonatos en forma de chimeneas en el fondo marino del Golfo de Cádiz:

1. La composición mineralógica de las chimeneas (dolomita rica en hierro y ankerita), que implica una alta velocidad de reducción de sulfatos
2. Sulfuros y oxihidróxidos de hierro con morfología framboidal presentes en el interior de las chimeneas, cuya formación se produce a partir de la reducción de sulfatos y la producción de sulfuro de hidrógeno
3. Las microfábricas de los carbonatos que componen las chimeneas, que sugieren la presencia de organismos quimiosintéticos en el lugar de formación de las chimeneas
4. La composición isotópica en ^{13}C de las chimeneas, que implica un origen del carbono a partir de oxidación de metano termogénico
5. Los compuestos orgánicos hallados en el interior de las chimeneas, cuya presencia es compatible con la actividad de grupos de arqueas que oxidan el metano y de bacterias sulfato reductoras

REFERENCIAS

- Berner, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 605-615.
- Díaz-del-Río, V., Somoza, L., Martínez-Frías, J., Mata, M.P., Delgado, A., Hernández-Molina, F.J., Lunar, R., Martín-Rubí, J.A., Maestro, A., Fernández-Puga, M.C., León, R., Llave, E., Medialdea, T., Vázquez, J.T. (2003): Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz. *Marine Geology*, 195: 177-200.
- González, F.J., Somoza, L., Lunar, R., Martínez-Frías, J., Martín-Rubí, J.A., Torres, T., Ortiz, J.E., Díaz-del-Río, V. (2007): Fe-Mn nodules associated with hydrocarbon seeps: a new discovery in the Gulf of Cadiz (eastern central Atlantic). *Episodes*, 30: 187-196.
- León, R., Somoza, L., Medialdea, T., Maestro, A., Díaz-del-Río, V., Fernández-Puga, M.C. (2006): Classification of sea-floor features associated with methane seeps along the Gulf of Cádiz continental margin. *Deep-Sea Research II*, 53: 1464-1481.
- Merinero, R., Lunar, R., Martínez-Frías, J., Somoza, L., Díaz-del-Río, V. (2006): Iron-rich coccolidal microcrystals and framboids in submarine, methane-derived carbonate chimneys (Gulf of Cadiz, SW Iberian Peninsula): mineralogy, textures and astrobiological relevance. En *European Geosciences Union, Geophysical Research Abstracts*, 8: 01382.
- Niemann, H., Duarte, J., Hensen, C., Omeregge, E., Magalhaes, V.H., Elvert, M., Pinheiro, L.M., Kopf, A., Boetius, A. (2006): Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 5336-5355.
- Orphan, V.J., House, C.H., Hinrichs, K.-U., McKeegan, K.D., DeLong, E.F. (2001): Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis. *Science*, 293: 484-487.
- Peckmann, J., Thiel, V. (2004): Carbon cycling at ancient methane seeps. *Chemical Geology*, 205: 443-467.
- Stadnitskaia, A., Ivanov, M.K., Blinova, V., Kreulen, R., Van-Weering, T.C.E. (2006): Molecular and carbon isotopic variability of hydrocarbon gases from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic. *Marine and Petroleum Geology*, 23: 281-296.
- Warthmann, R., Van-Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Karpoff, A.M. (2000): Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology*, 28: 1091-1094.