

# Vulcanismo de Lama, Hidratos de Metano e Potenciais Ocorrências de Hidrocarbonetos na Margem Sul Portuguesa Profunda

Luís Menezes Pinheiro<sup>\*,\*\*</sup>, Vitor Hugo Magalhaes<sup>\*,\*\*</sup>, José Hipólito Monteiro<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Dep. Geociências, Universidade de Aveiro

<sup>\*\*</sup> Dep. Geologia Marinha, Instituto Geológico e Mineiro

## Resumo

Em 1999 foram descobertos os primeiros vulcões de lama no Golfo de Cádiz (sector marroquino). Desde então foram realizados 8 cruzeiros científicos nesta área, sempre com participação/coordenação nacional, tendo sido demonstrada a existência de numerosas estruturas geológicas associadas com o escape de fluidos ricos em hidrocarbonetos, incluindo 29 vulcões de lama, confirmados por amostragem directa. Estes vulcões de lama, 6 dos quais se localizam na área sob jurisdição nacional, situam-se a profundidades de água que variam entre cerca dos 400 e os 3200 metros. Foram recuperados hidratos de metano de 3 dos vulcões de lama investigados: Bonjardim, na margem portuguesa, Capt. Arutyunov, no sector espanhol e Ginsburg, na margem marroquina. A composição do gás dos hidratos revela uma origem termogénica, o que sugere a ocorrência de hidrocarbonetos em profundidade.

Para além dos vulcões de lama, foram também descobertas, na zona norte do Golfo de Cádiz, tanto na parte portuguesa como na parte espanhola, várias estruturas de colapso (*pockmarks*) e campos de chaminés carbonatadas associados ao escape de fluidos ricos em metano. A investigação da ocorrência de hidratos de metano na nossa margem é importante por se tratar de um provável recurso energético do futuro e pelos riscos naturais que lhe estão potencialmente associados. A sua destabilização, provocada por flutuações do nível do mar ou por actividade sísmica, pode causar instabilidades importantes na vertente continental, com implicações potencialmente nefastas em construções submarinas e cablagem, podendo mesmo provocar a libertação de quantidades consideráveis de metano para a atmosfera, com impacto nas mudanças climáticas globais.

## Abstract

In 1999, mud volcanoes were discovered for the first time in the Gulf of Cadiz, in the Moroccan sector, during the TTR-9 cruise. Since then, 8 other scientific cruises were carried out in this area, always with national coordination/participation. These demonstrated the existence of numerous geological structures associated with hydrocarbon-rich fluid escape, including 29 mud volcanoes confirmed by coring. These mud volcanoes, 6 of which are located in the area under Portuguese jurisdiction, are located at water depths between ca. 400 and 3200 m. Gas hydrates were recovered from 3 of the mud volcanoes investigated: Bonjardim, in the deep Portuguese Margin, Capt. Arutyunov, in the Spanish sector, and Ginsburg, in the Moroccan Margin. The gas composition from the gas hydrates indicates a thermogenic origin, which suggests the possible existence of oil basins at depth.

Besides mud volcanoes, numerous collapse structures (*pockmarks*) and carbonates chimneys related to hydrocarbon-rich fluid escape were also discovered in the northern part of the Gulf of Cadiz, both in the Portuguese and the Spanish sectors.

The investigation of the occurrence of gas hydrates in the Portuguese Margin is relevant because of its potential interest as a possible future energy resource and also because of the potential associated natural hazards. The destabilization of gas hydrates, caused by fluctuations of the sea-level or triggered by seismic activity, may cause significant instabilities in the continental slope, with potential risk for underwater exploration, installations and cabling. Considerable quantities of methane may also be released to the atmosphere through this process, with possible impact on global climate change.

## Introdução

A descoberta dos primeiros vulcões de lama no Golfo de Cádiz (sector marroquino) ocorreu em 1999, durante o cruzeiro TTR-9 (Gardner, 2000; Kenyon *et al.*, 2000; Gardner, 2001). Este cruzeiro foi coordenado pela Dr. Joan Gardner, do Naval Research Laboratory (NRL), Washington DC, conjuntamente com o Prof. Michael Ivanov, da Universidade de Moscovo, com a participação de uma equipa nacional do Departamento de Geologia Marinha do Instituto Geológico e Mineiro (Projecto INGMAR), no âmbito do *Programa Training Through Research* (TTR) da Comissão Oceanográfica Intergovernamental da UNESCO. O objectivo deste cruzeiro foi determinar qual a natureza de várias estruturas aproximadamente circulares que tinham sido identificadas pela Dra. Joan Gardner sobre um mosaico de sonar de varrimento lateral adquirido pelo NRL no Golfo de Cádiz em 1992, as quais esta investigadora pensava poder tratar-se de vulcões de lama. Após investigação prévia com sísmica de reflexão e com sonar de varrimento lateral da primeira estrutura aproximadamente cónica a investigar, foi colhido o primeiro *core* de gravidade (AT-203G) na zona central da cratera observada no topo desta estrutura. Este *core* revelou a existência de uma brecha de lama, saturada em gás, com um intenso odor a H<sub>2</sub>S, confirmando tratar-se efectivamente de um vulcão de lama, o primeiro a ser descoberto no Golfo de Cádiz e nesta área do Atlântico. Este vulcão de lama foi denominado Yuma, em honra ao local onde nasceu a investigadora responsável pela sua descoberta. Durante este cruzeiro foram descobertos mais 4 vulcões de lama: Ginsburg, Kidd, Adamastor e St. Petersburg, todos confirmados por carotagem de gravidade. De um dos vulcões de lama desta área (Ginsburg) foram recuperados hidratos de metano (figura 5), o que aumentou significativamente o interesse da investigação nesta área.

No ano seguinte, 2000, foi realizado um segundo cruzeiro nesta área (TTR-10; Kenyon *et al.*, 2001) coordenado por uma equipa nacional do Instituto Geológico e Mineiro (Projecto INGMAR) conjuntamente com o Prof. Michael Ivanov, da Universidade de Moscovo, e com a participação da Universidade de Aveiro. Este cruzeiro investigou a parte portuguesa do Golfo de Cádiz, tendo sido descobertos mais 7 vulcões de lama (Bonjardim, Carlos Ribeiro e Olenin, na área sob jurisdição nacional, e Jesus Baraza, Tasyo, Student e Rabat, nos sectores espanhol e marroquino). Desde então, foram realizados mais 3 cruzeiros coordenados por equipas nacionais para investigação de toda a área do Golfo de Cádiz, assim como dois cruzeiros espanhóis e um cruzeiro belga, todos com participação nacional. Durante estes cruzeiros foram adquiridos numerosos perfis de reflexão sísmica, levantamentos de sonar de varrimento lateral (transportado

junto à superfície - OKEAN 12 kHz, e de alta resolução, transportado junto ao fundo - Mak e OreTech, a 30 e 100 kHz) e levantamentos com batimetria multifeixe (nos sectores espanhol e marroquino). Para além dos dados geofísicos, foram também adquiridos perfis de vídeo com câmara transportada junto ao fundo e realizada amostragem directa dos sedimentos, utilizando dragas, colhedores de amostras controlados por câmara de vídeo, e carotagem (*coring*) por gravidade.

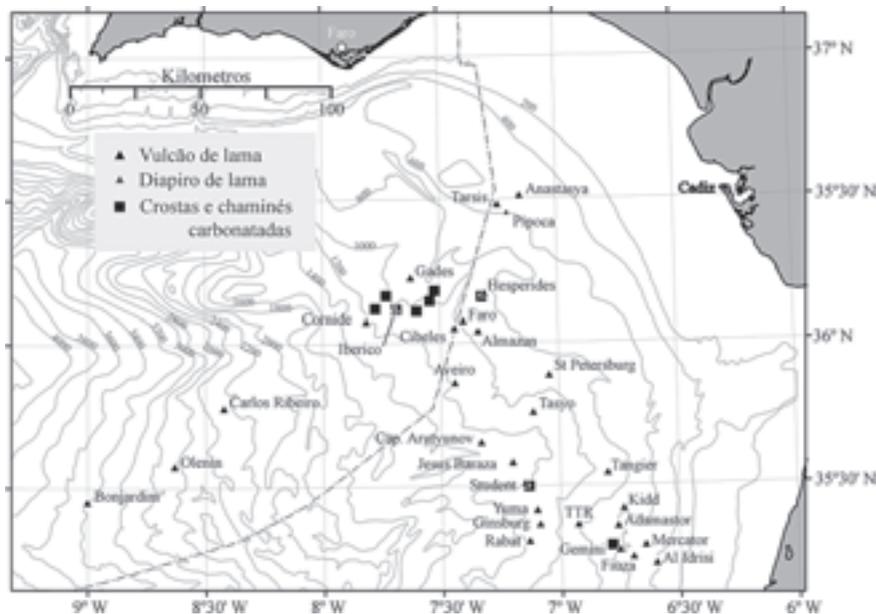


Figura 1 - Estruturas de escape de fluidos ricos em hidrocarbonetos descobertas no Golfo de Cádiz. A linha a tracejado assinala o limite da ZEE nacional.

Os cruzeiros coordenados pela equipa portuguesa foram realizados a bordo do navio *Professor Logachev*, no âmbito do Programa *Training Through Research* da Comissão Oceanográfica Intergovernamental (IOC) da UNESCO (Kenyon *et al.*, 2000; Kenyon *et al.*, 2001; Kenyon *et al.*, 2002).

Até ao presente, foram investigadas numerosas estruturas em todo o Golfo de Cádiz. Vinte e nove destas foram confirmadas como sendo vulcões de lama (Figura 1). Para além dos vulcões de lama e de estruturas de colapso associadas a escape de fluidos (*pockmarks*), durante o cruzeiro Anastasya-2000 foi também descoberta na zona norte do Golfo de

Cádiz a ocorrência de chaminés e crostas carbonatadas associadas com o escape de fluidos ricos em metano (Somoza *et al.*, 2002; Díaz-del-Rio *et al.*, 2003). Desde então, toda essa área tem vindo a ser investigada em detalhe, com base nos mosaicos de sonar de varrimento lateral e nos dados geofísicos e geológicos disponíveis, tendo sido revelada a existência, tanto na parte portuguesa como na parte espanhola, de vários campos de chaminés e crostas carbonatadas (figuras 1 e 4).

Neste trabalho descrevem-se algumas das características gerais das estruturas de escape de fluidos observadas no Golfo de Cádiz, com particular ênfase nos vulcões de lama e ocorrências de chaminés e crostas carbonatadas que se localizam na área sob jurisdição nacional.

### Enquadramento Geológico

O Golfo de Cádiz é uma área tectonicamente activa, situada na vizinhança da fronteira entre as placas Africana e Euroasiática. As soluções de mecanismos focais dos numerosos sismos registados nesta área mostram que o estado actual de tensão regional é caracterizado pela combinação de um movimento transcorrente direito (associado com o prolongamento para Este da Zona de Fractura Açores-Gibraltar) e de uma compressão com uma direcção SE-NW resultante da convergência entre estas 2 placas litosféricas desde o Cenozóico (Udias *et al.*, 1976; Fukao, 1973; Grimison & Chen, 1986; Ribeiro *et al.*, 1996).

Desde o Triássico que toda a área do Golfo de Cádiz sofreu uma evolução geológica complexa que incluiu diferentes episódios de ruptura continental assim como vários eventos compressivos e transcorrentes (Wilson *et al.*, 1989; Dewey *et al.*, 1989; Maldonado *et al.*, 1999). Durante o Mesozóico e início do Cenozóico, aquando da ruptura continental, formaram-se bacias em *half-graben* e plataformas carbonatadas (Maldonado *et al.*, 1999). Durante o Tortoniano dá-se a migração para Oeste do Arco de Gibraltar, com a formação de um complexo acrecionário, criação de olistostromas associados a movimentos gravíticos de sedimentos, e deformação intensa dos sedimentos das Margens Ibérica e Norte Africana (Maldonado & Comas, 1992; Maldonado *et al.*, 1999). No final do Miocénico cessa a formação de corpos olistostrómicos e ocorre um aceleração da subsidência tectónica, com consequente desenvolvimento de sequências deposicionais progradantes.

## Estruturas de Escape de Fluidos

### *Vulcões e diapiros de lama, e pockmarks*

Os vulcões de lama observados no Golfo de Cádiz têm uma geometria aproximadamente cónica e situam-se a profundidades de água que variam entre os 400 e os 3200 metros (Figura 1). O seu diâmetro pode exceder cerca de 4 km (Al Idrisi e Ginsburg) e a sua altura pode atingir algumas centenas de metros. O campo de vulcões de lama mais profundo (a mais de 2000 metros de profundidade de água) está situado na área sob jurisdição nacional. Os vulcões de maiores dimensões estão localizados no sector marroquino. Estes vulcões de lama, comuns em áreas de complexos acrecionários, formam-se quando sedimentos argilosos plásticos carregados de gás a grande pressão, existentes em profundidade, são extruídos à superfície do fundo do mar, após atravessarem a coluna sedimentar sobrejacente, vulgarmente utilizando fracturas pré existentes.

Um grande numero das estruturas observadas no mosaico de sonar de varrimento lateral de 12 kHz (NRL) foram investigadas em detalhe por sísmica de reflexão monocanal e por sonar de varrimento lateral de alta resolução. Os resultados das sondagens por gravidade mostraram que 29 destas estruturas são efectivamente vulcões de lama. A maior parte dos testemunhos das sondagens realizados nestes vulcões recuperaram sedimentos carregados de gás, por vezes cobertos por sedimentos hemipelágicos, e uma brecha com matriz argilosa (brecha de lama) que inclui clastos de variadas litologias. Estes clastos revelam a idade e natureza das formações atravessadas pelos fluidos e pelo material argiloso durante a sua ascensão sob pressão. Estudos micropaleontológicos da matriz da brecha mostram que os clastos mais antigos são do Cretácico Superior, se bem que a maior parte dos clastos sejam de idade Eocénica e Miocénica-Pliocénica. Espécies de idade Paleocénica ocorrem apenas esporadicamente (Sadekov & Ovsyannikov, 2000).

Na área sob jurisdição nacional, foram até ao presente confirmados 6 vulcões de lama: Bonjardim, Olenin, Carlos Ribeiro, Cornide, Gades e Cibeles (Figura 1). No entanto, as imagens de sonar de varrimento lateral mostram a existência nesta área de numerosas outras estruturas do mesmo tipo, que se espera possam vir a ser investigadas num futuro próximo.

A figuras 2 e 3 mostram o aspecto de dois dos vulcões de lama descobertos no Golfo de Cádiz, tal como são observados em perfis de reflexão sísmica monocanal e nos mosaicos de sonar de varrimento lateral. Um destes vulcões situa-se na margem portuguesa profunda (Bonjardim; figura 2) e o outro na margem marroquina (Tangier; Figura 3).

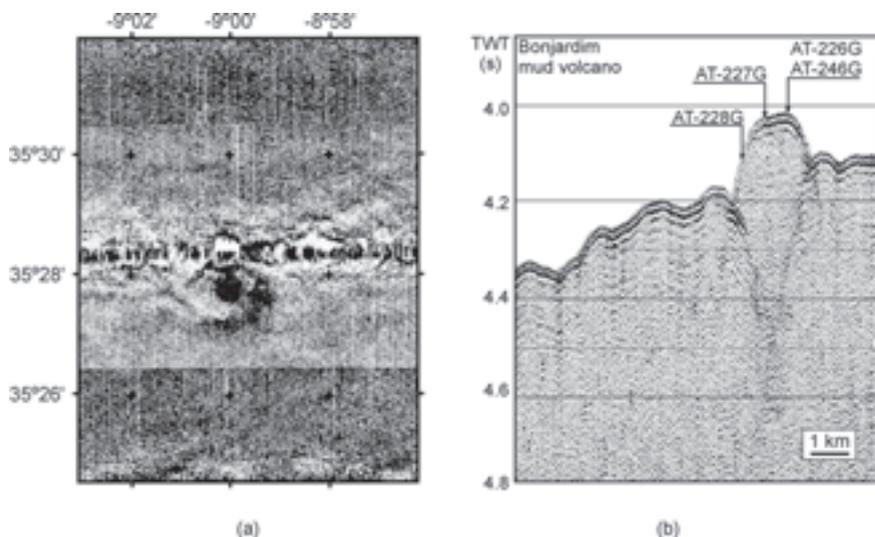


Figura 2 - Vulcão de lama Bonjardim (localização na figura 1). (a) Imagem em sonar de varrimento lateral (mosaico do NRL); (b) perfil de sísmica monocanal. As setas indicam a localização de vários cores de gravidade colhidos nesta estrutura.

O vulcão de lama Bonjardim (localização na figura 1) apresenta um diâmetro de cerca de 1 km e cerca de 100 m de altura (Figura 2). O topo deste vulcão situa-se a cerca de 3050 m de profundidade de água. Os testemunhos dos *cores* de gravidade mostram a ausência de uma camada de sedimentos hemipelágicos sobre a brecha de lama, o que sugere a actividade recente deste vulcão. Estudos das faunas associadas (Cunha *et al.*, 2001; 2003; Kenyon *et al.*, 2001; Pinheiro *et al.*, 2003a), o odor intenso a H<sub>2</sub>S e a presença de elevados conteúdos de gás e de hidratos de metano confirmam esta interpretação. Num dos testemunhos foram observados cristais de hidratos de metano, a uma profundidade de cerca de 150 cm abaixo do fundo do mar.

O vulcão de lama Carlos Ribeiro apresenta um diâmetro de cerca de 1.5 km e cerca de 80 m de altura. O topo deste vulcão situa-se a cerca de 2200 m de profundidade de água. Os testemunhos dos *cores* de gravidade mostram igualmente a inexistência de uma camada de sedimentos hemipelágicos significativa a cobrir a brecha de lama, o que sugere que este vulcão esteve também recentemente activo. Os clastos observados na brecha de lama são em geral angulosos, com litologias variadas, sendo de salientar o facto de ter sido encontrado um fragmento de argilito com uma cobertura bituminosa. Se

bem que não tenham sido recuperados hidratos de metano nos testemunhos recuperados, a composição dos fluidos intersticiais indica a sua presença (Mazurenko *et al.*, 2002).

O vulcão de lama Olenin (localização na Figura 1) apresenta um diâmetro de cerca de 1.5 km e cerca de 80 m de altura. O topo deste vulcão situa-se a cerca de 2600 m de profundidade de água. Os testemunhos dos *cores* de gravidade mostram a existência de uma camada de sedimentos hemipelágicos significativa sobre as unidades de brecha de lama, o que sugere que este vulcão não esteve recentemente activo, ao contrário dos descritos anteriormente.

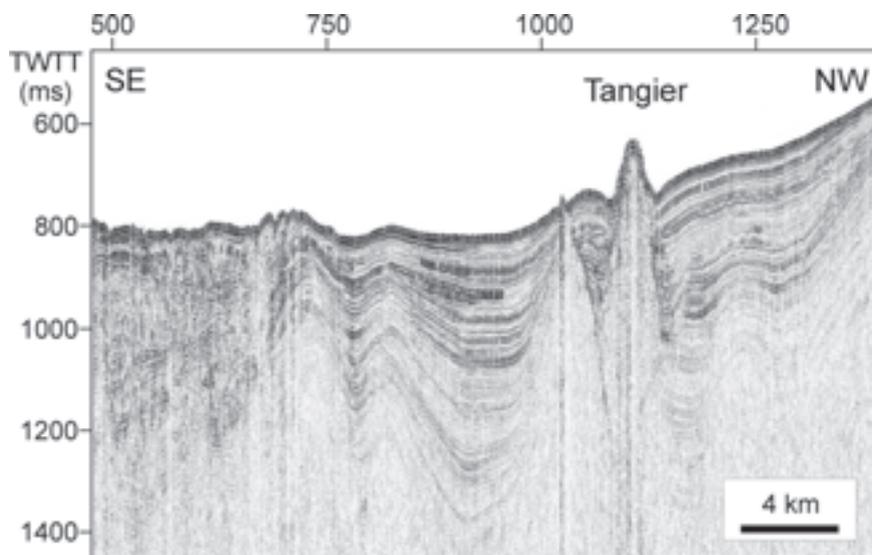


Figura 3 - Perfil sísmico PSAT-121. Este perfil SE-NW, obtido no sector marroquino do Golfo de Cádiz, atravessa o vulcão de lama Tangier e 3 outros vulcões de lama menores na sua vizinhança. É bem evidente neste perfil a deformação compressiva e o controle estrutural na localização dos vulcões de lama.

Os vulcões de lama Gades, Cibeles e Cornide situam-se a profundidades de 860, 915 e 927 metros, respectivamente (Figura 1; Somoza *et al.*, 2003). O vulcão de lama Cornide apresenta uma camada superficial de sedimentos argilosos muito fluidizados, enquanto que o vulcão de lama Gades apresenta uma brecha de lama sob uma camada de sedi-

mentos contorníticos oxidados, com cerca de 3 m de espessura, o que revela não ter estado activo recentemente (Somoza *et al.*, 2003). Os *cores* realizados no vulcão de lama Cibeles evidenciam a presença de brecha de lama junto à superfície, pelo que este vulcão também deve ter estado recentemente activo. Foram recuperadas chaminés carbonatadas do vulcão de lama Cornide e crostas carbonatadas de ambos os vulcões Cornide e Cibeles.

### *Chaminés carbonatadas*

Na vizinhança do diapiro de lama Ibérico (Figura 1), na área sob jurisdição nacional, foi descoberta uma extensa zona, caracterizada por um intenso *backscatter* nos mosaicos de sonar de varrimento lateral, onde ocorrem vários campos de crostas e chaminés carbonatadas (Figura 4; Somoza *et al.*, 2002; Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Magalhães *et al.*, 2003; *in prep.*). Estes campos de chaminés carbonatadas situam-se na vizinhança da zona onde se dá o escoamento principal da Veia de Água Mediterrânica. Estas áreas foram inicialmente amostradas com dragas de arrasto durante o cruzeiro Anastasya-2000 e posteriormente com uma draga controlada por câmara de vídeo durante os cruzeiros TTR-11 e TTR-12. Foram também adquiridos vários perfis com câmara de vídeo arrastada junto ao fundo. No sector marroquino do Golfo de Cádiz foram também descobertas várias ocorrências de carbonatos autigénicos, algumas das quais formam cristas onde são encontrados frequentemente corais de águas frias (*Lophelia Pertusa*), a profundidades de água superiores a 400 metros.

As chaminés carbonatadas encontradas apresentam formas variadas, que variam entre tubular, cónica, espiral, por vezes com “ramificações”, ou nodular. Apresentam igualmente uma grande variabilidade de dimensões, podendo chegar a atingir 4 metros de comprimento e cerca de 50 cm de diâmetro (Figura 4). O canal interior pode estar aberto ou totalmente preenchido por material. As crostas amostradas correspondem a formas planares cuja espessura pode exceder 9 cm, e a largura atingir cerca de 1 metro. Nas observações de vídeo junto ao fundo verifica-se que quase todas as chaminés se apresentam tombadas e em geral muito fragmentadas. Este facto pode dever-se à intensa actividade sísmica que caracteriza esta região ou, mais provavelmente, a uma erosão dos sedimentos onde se deu o crescimento das chaminés, pela acção das fortes correntes associadas ao escoamento para oeste da Veia de Água Mediterrânica (MOW). É possível que ambos estes factores tenham influído mas, na opinião dos autores, o efeito erosivo das correntes deve ter sido o dominante.

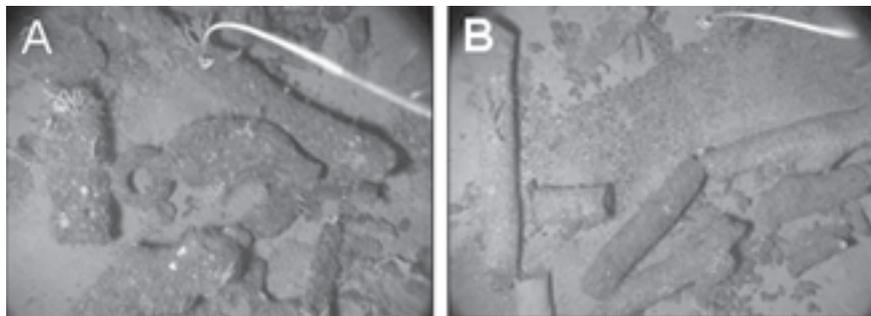


Figura 4 - Imagens de vídeo subaquático sobre os campos de crostas e chaminés associados ao diapiro de lama Ibérico (localização na figura 1). O campo de visão é de cerca de 1m.

A petrografia dos carbonatos foi estudada em lâmina delgada e foram realizadas observações em microscópio electrónico de varrimento (SEM), juntamente com análise elementar por análise da energia de raios-X dispersada (EDX), no ETH, de Zurique, e na Universidade de Aveiro. A mineralogia total e a abundância relativa das diferentes fases minerais foram determinadas por difracção de raios-X (Magalhães *et al.*, 2003; *in prep.*). As crostas e as chaminés estudadas consistem essencialmente de intrapelbiomicrite cuja composição mineralógica determinada por petrografia e DRX consiste essencialmente de dolomite, calcite magnesiana, calcite, quartzo, feldspatos e minerais argilosos. Observam-se também bioclastos de foraminíferos planctónicos (globigerinoides), ostracodes e *pellets*, assim como óxidos de ferro e manganês. O cimento é essencialmente biomicrítico, constituído por agregados e romboedros equigranulares de calcite, calcite magnesiana e dolomite de dimensões inferiores a 15  $\mu\text{m}$ .

Análises de razões isotópicas estáveis para o carbono e oxigénio foram determinadas em amostra total (os valores de  $\text{d}^{13}\text{C}$  variam entre - 24 ‰ e - 47 ‰ vs. PDB e os de  $\text{d}^{18}\text{O}$  variam entre +1 ‰ e +5 ‰ vs. PDB).

### Hidratos de Metano

Hidratos de metano são sólidos cristalinos onde moléculas de gás ficam aprisionadas numa estrutura tipo-gelo formada pelas moléculas de água, o que acontece em certas condições de pressão relativamente alta (vulgarmente em profundidades de água superiores a algumas centenas de metros) e temperatura baixa (geralmente inferior a 4°C).

Dado que uma unidade de volume de hidratos de metano pode libertar por dissociação um volume de gás cerca de 160 vezes superior, é de grande interesse o seu estudo, pois a sua dissociação pode provocar a libertação de quantidades muito significativas de metano para a atmosfera, com possíveis implicações nas mudanças climáticas globais (contribuição para o efeito de estufa; Hacq, 2000; Kennett *et al.*, 2003). Por outro lado, a dissociação dos hidratos de metano provoca também a fluidização dos sedimentos que os contêm podendo criar desprendimentos massivos de sedimentos das vertentes continentais (tal como foi demonstrado na área do Storegga Slide, na Margem Norueguesa), com consequências potencialmente nefastas em cablagens e instalações submarinas (Paull *et al.*, 2000; Hovland & Gudmestad, 2001). Nos últimos anos tem-se verificado um enorme interesse generalizado na investigação dos hidratos de metano a nível mundial e no desenvolvimento da tecnologia que permita a sua exploração, particularmente em países como o Japão, Índia, Estados Unidos e Alemanha, pois estes, atendendo às elevadíssimas reservas estimadas (Kvenvolden & Lorenson, 2001) podem vir a tornar-se um recurso energético importante no futuro (Max, 2000; Collet, 2000).

Tal como já foi referido, hidratos de metano foram recuperados de 3 dos vulcões estudados: Bonjardim, Ginsburg e Captain Arutyunov. A figura 5 mostra o aspecto dos hidratos de metano recuperados do vulcão de lama Ginsburg (localização na figura 1), assim como o aspecto da dissociação dos hidratos, aquando da abertura dos *cores*. A composição do gás que forma estes hidratos inclui, para além do metano (81%), homólogos mais pesados ( $C^{2+}$ , 19%), o que indica uma origem termogénica e sugere a provável presença de ocorrências de hidrocarbonetos em profundidade (Mazurenko *et al.*, 2002).



Figura 5 - (a) Dissolução de hidratos observada num *core* obtido no vulcão de lama Captain Arutyunov (TTR-12), aquando da sua abertura. (b) Hidratos de metano recuperados do vulcão de lama Ginsburg (localização na figura 1) durante o cruzeiro TTR-10, em 1999.

## Discussão e Conclusões

Os estudos geológicos e geofísicos realizados em todo o Golfo de Cádiz desde 1999 demonstraram a existência de numerosas estruturas associadas ao escape de fluidos ricos em hidrocarbonetos, em particular metano. Uma parte dessas estruturas, que inclui vulcões de lama e campos de chaminés carbonatadas, ocorre na área sob jurisdição nacional. Hidratos de metano foram recuperados de 3 dos vulcões de lama estudados. A composição dos gases que formam os hidratos mostra que, para além de metano, existem ainda outros homólogos mais pesados, o que sugere a existência de ocorrências de hidrocarbonetos em profundidade. Efectivamente, várias importantes províncias petrolíferas a nível mundial, tal como o Golfo do México e a Península de Absheron, no Azerbaijão (Aliyev *et al.*, 2002), têm associada aos jazigos de petróleo e gás a ocorrência de inúmeros vulcões de lama semelhantes aos que ocorrem no Golfo de Cádiz. Se bem que a exploração não seja feita sobre os vulcões de lama, a área circundante é muitas vezes objecto de exploração.

A localização dos vulcões de lama não parece ser aleatória, mas sim ter um controlo estrutural (Pinheiro *et al.*, 2003b). Efectivamente, se bem que alguns dos vulcões apareçam em áreas onde esse controlo não é evidente, em muitos casos, os vulcões parecem localizar-se em frentes de deformação compressiva, dando-se o escape de fluidos ao longo das falhas inversas, ou então na intersecção de falhas com movimento transcorrente (com direcções conjugadas NW-SE e NE-SW) com estruturas compressivas arqueadas, relacionadas com a formação do Arco de Gibraltar.

As crostas e chaminés carbonatadas apresentam uma extensa distribuição geográfica na zona norte do Golfo de Cádiz, nas proximidades do diapiro de lama Ibérico. Dado que o fraccionamento isotópico do carbono durante a precipitação dos carbonatos é um processo relativamente insensível a variações da temperatura, a composição isotópica dos minerais carbonatados 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. O metano (biogénico ou termogénico) ao ascender na coluna sedimentar é oxidado, provavelmente na zona sulfato-redutora (Reeburgh, 1980) induzindo a precipitação dos minerais carbonatados. As observações de SEM revelam também a existência de estruturas microbianas típicas como filamentos, 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 (Magalhães *et al.*, 2003; in prep.). A observação de pirite framboidal é também 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, que representam o registo “fóssil” de extensas áreas de escape de fluidos ricos em metano. O facto de a maior parte das chaminés observadas se encontrar muito fracturada e raramente na posição vertical, é interpretado como o resultado da intensa erosão causada pelas fortes correntes de fundo associadas ao escoamento para Oeste da Veia da Água Mediterrânica, se bem que a actividade sísmica, frequente nesta região, possa também ter tido alguma influência.

Para além dos estudos geológicos e geofísicos referidos neste trabalho, estão também em curso estudos dos ecossistemas quimiosintéticos associados à presença de metano (Cunha *et al.*, 2001; 2003; Pinheiro *et al.*, 2003a; Pannemans *et al.*, *subm.*), sendo a equipa nacional coordenada pela Dra. Marina Cunha, da Universidade de Aveiro. Estes estudos são muito importantes pois, não só as faunas que se adaptam a estas condições extremas podem ser semelhantes a algumas das formas primordiais de vida na Terra, como o estudo das associações de espécies presente nos sedimentos de um vulcão de lama pode dar informação sobre os fluxos de metano e a sua regularidade e variação de composição ao longo do tempo. Mais recentemente foi também iniciado o estudo do papel da componente microbiológica na formação dos carbonatos autigénicos, com a colaboração do ETH, de Zurique (Magalhães *et al.*, 2003; Magalhães *et al.*, in prep.).

A margem sul portuguesa é pois uma área com um grande interesse tanto do ponto de vista da investigação pura como da aplicada, dada a ocorrência generalizada de estruturas associadas com a presença de fluidos ricos em hidrocarbonetos, incluindo vários vulcões de lama recentemente activos. Para além de um potencial interesse económico no futuro, não só no que se refere aos hidratos de metano (Max, 2000; Collet, 2000) e às possíveis ocorrências de hidrocarbonetos em profundidade, poderão também vir a ser descobertas em ambientes deste tipo faunas que contenham ou produzam substâncias que possam vir a ter aplicações na indústria farmacológica, no futuro. Esta área sob jurisdição nacional constitui assim um excelente laboratório natural para a investigação e monitorização dos mecanismos de formação e migração de fluidos ricos em hidrocarbonetos em bacias sedimentares e o estudo dos riscos naturais e ecossistemas complexos que lhe estão associados.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a todos os colegas do Departamento de Geologia Marinha do Instituto Geológico e Mineiro, da Universidade de Aveiro e das várias Universidades e Institutos de Investigação nacionais que colaboraram nos cruzeiros TTR (Marina Cunha, Pedro Terrinha, Cristina Dias Lopes, Cristina Roque, Francisco Teixeira, Fatima Teixeira, Rosa de Freitas, Tiago Cunha, Tiago Alves, Monica Felicio, Ana Hilario, Isabel Gomes Teixeira, Rui Quartau, Pedro Ferreira, Alvaro Pinto, Luis Matias, Emilia Salgueiro, João Rego, Susana Muiños, Teresa Rodrigues, Dulce Subida, Inês Lima, Luis Serrano Pinto e Henrique Duarte). Agradece-se também aos colegas do Instituto Geologico y Minero de España e da Universidade de Cádiz (L. Somoza, V. Diaz-del-Rio, M.C. Fernandez-Puga e R. León) e das Universidades de Moscovo, de S. Petersburgo (todo o grupo TTR) e de Ghent (J.-P. Henriët e P. Van Rensbergen). Finalmente agradece-se aos comandantes e tripulação dos navios *Professor Logachev*, *Cornide de Saavedra* e *Belgica*, pelo excelente ambiente a bordo e profissionalismo sempre revelado. A aquisição de tempo de navio e todo o trabalho realizado pela equipa nacional foi financiado pelo Projecto INGMAR (PLE/4/98) aprovado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, da responsabilidade do Departamento de Geologia Marinha do Instituto Geológico e Mineiro, com uma pequena comparticipação da Unidade de Investigação CZCM, da Universidade de Aveiro (cruzeiro TTR-11).

## Referências

- Aliyev, A.A., Guliyev, I.S. & Belov, I.S. (2002). Catalogue of recorded eruptions of mud volcanoes of Azerbaijan (for period of years 1810-2001). Azerbaijan Acad. Sciences, Baku, 89 pp.
- Collet, T.S. (2000). Natural gas hydrate as a potential energy resource. *In* Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments; M. Max (Ed.), Kluwer Acad. Publ., 123-136.
- Cunha, M.R., Hilário, A.M., Teixeira, I. & all the Scientific Party aboard the TTR-10 Cruise (2001). The faunal community associated with mud volcanoes in the Gulf of Cadiz. IOC Workshop Report N.º 175, Geological Processes on deep water European margins, 62.

Cunha, M.R., Moura, C., Gheerardun, H. & Blinova, V. (2003). Observations of megafauna from mud volcanoes located along a depth gradient. Preliminary results of TTR-12 cruise in the area of the Gulf of Cadiz (Leg 2). IOC Workshop Report N.º 187, Geological & biological Processes at deep European margins & Oceanic Basins, 21.

Dewey, J.F., Helman, M.L., Turco, E., Hutton, D.H.W. & Knott, S. D., 1989. Kinematics of the western Mediterranean. In: Coward, M. (Editor), *Alpine Tectonics*. Spec. Publ. Geol. Soc. London, 45: pp. 265-283.

Díaz-del-Río, V., Somoza, L., Martínez-Frias, J., Mata, M. P., Delgado, A., Hernandez-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 Cádiz. *Marine Geology* 195, 177-200.

Fukao, Y., 1973. Thrust faulting at a lithospheric plate boundary. The Portugal earthquake of 1969. *EPSL*, 18, 205-216.

Gardner, J. (2000). Morphology of seafloor mud volcanoes on the Moroccan Margin. IOC Workshop Report N.º 168, *Geological Processes on European Continental Margins*, 12.

Gardner, J., 2001. Mud volcanoes revealed and sampled on the Western Moroccan continental Margin. *Geophysical Research Letters*, 28(2): 339-342.

Grimison, N.L. & Chen, W.-P., 1986. The Azores-Gibraltar Plate Boundary: focal mechanisms, depth of earthquakes, and their tectonic implications. *Journal of Geophysical Research*, 91, B2, 2029-2047.

Hacq, B. (2000). Climate impact of natural gas hydrate. *In* *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*; M. Max (Ed.), Kluwer Acad. Publ., 137-148.

Hovland, M. & Gudmestad, O.T. (2001). Potential influence of gas hydrates on seabed installations. *In* *Natural Gas Hydrates. Occurrence, distribution and detection*. C.K. Paull & W.P. Dillon (Eds.), AGU Geophysical Monograph 124, 307-315.

Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I. & Behl, R.J. (2003). Methane hydrates in Quaternary Climate Change. *American Geophysical Union*, 216 pp.

Kenyon, N.H., Ivanov, M.K., Akhmetzhanov, A.M., Akhmanov, G.G. (Eds), 2000, *Multidisciplinary Study of Geological Processes on the North East Atlantic and Western Mediterranean Margins*. Preliminary results of geological and geophysical investigations

during the TTR-9 cruise of R/V Professor Logachev, June-July, 1999. IOC Technical Series N.º 56, UNESCO, 56 pp.

Kenyon, N.H., Ivanov, M.K., Akhmetzhanov, A.M., Akhmanov, G.G. (Eds), 2001, Interdisciplinary Approaches to Geoscience on the North East Atlantic Margin and Mid-Atlantic Ridge. Preliminary results of investigations during the TTR-10 cruise of R/V Professor Logachev, July-August, 2000. IOC Technical Series N.º 60, UNESCO, 103 pp.

Kenyon, N.H., Ivanov, M.K., Akhmetzhanov, A.M., Akhmanov, G.G. (Eds), 2002, Geological processes in the Mediterranean and Black Sea and the North East Atlantic. Preliminary results of investigations during the TTR-11 cruise of R/V Professor Logachev, July-September, 2001. IOC Technical Series N.º 62, UNESCO, 89 pp.

Kvenvolden, K.A. & Lorenson, T. (2001). The global occurrence of natural gas hydrate. *In* Natural Gas Hydrates. Occurrence, distribution and detection. C.K. Paull & W.P. Dillon (Eds.), AGU Geophysical Monograph 124, 3-18.

Magalhães, V. H., Vasconcelos, C., Gaspar, L., Pinheiro, L., Ivanov, M., Díaz-del-Río, V., & Somoza, L. (2003). Methane related authigenic carbonates, chimneys and crusts from the Gulf of Cadiz. *In* "Geological and Biological Processes at Deep Sea European Margins and Oceanic Basins. TTR-12 Post Cruise Meeting and International Conference." (I.-I. d. G. Marina, Ed.), pp. 45. ISMAR - Instituto di Geologia Marina, Bologna, Italy.

Maldonado, A. & Comas, M.C., 1992. Geology and geophysics of the Alboran Sea: an introduction. *Geomarine Letters*, 12: 61-65.

Maldonado, A., Somoza, L. & Pallarés, L., 1999. The Betic orogen and the Iberian-African boundary in the Gulf of Cadiz: geological evolution (central North Atlantic). *Marine Geology*, 155(1-2): 9-43.

Max, M. (2000). Hydrate as a future energy source for Japan. *In* Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments; M. Max (Ed.), Kluwer Acad. Publ., 225-238.

Mazurenko, L.L., Soloviev, V.A., Belenkaya, I., Ivanov, M.K. & Pinheiro, L.M. (2002). Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz. *Terra Nova*, V.14, N.º 5, 321-329.

Pannemans, B., Van Rensbergen, P., Cunha, M., Evgeniya, B., Henriët, J.-P., Ivanov, M., Pinheiro, L.M., Gaever, S.V., Swennen, R. (subm.). Controls on biodiversity at mud volcanoes and cold water refs in the Gulf of Cadiz. *Subm. Deep Sea Research*.

Paull, C.K., Ussler III, W. & Dillon, W.P. (2000). Potential role of gas hydrate decomposition in generating submarine slope failures. *In* Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments; M. Max (Ed.), Kluwer Acad. Publ., 137-148.

Pinheiro, L.M., Ivanov, M., Sautkin, Akhmanov, G., Magalhães, V.H., Volkonskaya, A., Monteiro, J.H., Somoza, L., Gardner, J., Hamouni, N, Cunha, M. & the TTR10 Cruise party (2003a). A new mud volcano field discovered off S. Iberia and the Gulf of Cadiz. *Marine Geology*, 195, 131-151.

Pinheiro, L.M., Magalhães, V.H., Van Rensbergen, P., Roque, C., León-Buendia, R., Bouriak, Gardner, J. & Ivanov, M. (2003b). Evidence of structural control on the mud volcanism in the Gulf of Cadiz. Recent results from the TTR-12 cruise. IOC Workshop Report N.º 187, Geological and biological Processes at deep European margins and Oceanic Basins, 31.

Reeburgh, W. S. (1980). Anaerobic methane oxidation: rate depth distribution in Skan Bay sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 47, 345-352.

Ribeiro, A., Cabral, J., Baptista, R. & Matias, L., 1996. Stress pattern in Portugal mainland and adjacent Atlantic region, West Iberia. *Tectonophysics*, 15, 641-659.

Sadekov, A. & Ovsyannikov, D. (2000). The age of rock clasts from the Yuma mud volcano breccia on the basis of a foraminifera study (Gulf of Cadiz, NE Atlantic). IOC Workshop Report N.º 168, Geological Processes on European Continental Margins, 19.

Somoza, L., Gardner, J. M., Díaz-del-Río, V., 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* 83, 541-549.

Somoza, L., Diaz-del-Rio, V., León, R., Ivanov, M., Fernandez-Puga, M.C., Gardner, J., Hernandez-Molina, J., Pinheiro, L.M., Rodero, J., Lobato, A., Maestro, A., Vasquez, J.T., Medialdea, T. & Fernández-Salas, L.M. (2003). Seabed morphology and hydrocarbon seepage in the Gulf of Cadiz mud volcano area: acoustic imagery, multibeam and ultra-high resolution seismic data. *Marine Geology*, 195, 153-176.

Udias, A., Arroyo, A. L. & Mezcuca, J., 1976. Seismotectonic of the Azores-Alboran region. *Tectonophysics*, 31, 259-289.

Wilson, R.C.L., Hiscott, M.G. & Gradstein, F. M., 1989. The Lusitanian Basin of West Central Portugal. Mesozoic and Tertiary tectonic, stratigraphy and subsidence history. In: A.J. Tankard & H. R. Balkwill, (editors.), *Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic margins*. AAPG Mem.46: 341-361.