

Título: *Procesos mineralógicos y geoquímicos en chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos del Golfo de Cádiz: biogeomarcadores framboidales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro.*
Mineralogical and geochemical processes in submarine methane-derived carbonate chimneys from the Gulf of Cadiz: framboidal biogeomarkers of iron sulphides and oxyhydroxides.

Autor: Raul Merinero Palomares

Directores: Rosario Lunar Hernández, Luis Somoza Losada y Jesús Martínez Frías

Centro: Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid

Fecha de Lectura: 19 Marzo 2008

Tribunal: Ramón Mas Mayoral (presidente), Lorena Ortega Menor (secretaria), José Mangas Viñuela, Víctor Díaz del Río Español y Antonio Delgado Huertas.

Calificación: Sobresaliente "Cum Laude"

Procesos Mineralógicos y Geoquímicos en Chimeneas Submarinas de Carbonatos Metanógenos del Golfo de Cádiz: Biogeomarcadores Framboidales de Sulfuros y Oxihidróxidos de Hierro

/ RAUL MERINERO PALOMARES *

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria, 28040 Madrid

RESUMEN

Debido a la estratégica configuración geológica del Golfo de Cádiz, se produce la emisión de fluidos fríos ricos en metano, formándose una gran variedad de estructuras de fondo marino (diapirismo y volcanismo de fango, pockmarks, etc.). Asociados a dichas estructuras se han formado espectaculares concentraciones de carbonatos autigénicos en forma de chimeneas producto, posiblemente, de la actividad microbiana mediante la oxidación del metano en condiciones anaeróbicas y la reducción de sulfatos. Algunas señales de dicha actividad han quedado reflejadas en el interior de los carbonatos, siendo los sulfuros de hierro (pirita) con morfología framboidal la más significativa. En este trabajo se han estudiado más de 20 chimeneas recogidas en cinco lugares distintos del fondo marino del Golfo de Cádiz con especial atención a las fases minerales metálicas (pirita y oxihidróxidos de hierro) y su evolución en el contexto del proceso general de construcción de las chimeneas. De esta manera se ha intentado determinar las relaciones que pudieran existir entre chimeneas, emisiones de metano y la actividad de determinados organismos quimiosintéticos mediante el estudio de determinados marcadores geológicos que hubieran quedado impresos en los carbonatos. Finalmente determinadas condiciones físico-químicas de formación de las chimeneas han sido inferidas a partir de los datos extraídos del estudio de pirita y oxihidróxidos de hierro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales estudiados en este trabajo

fueron recogidos durante sendas campañas los años 2000 y 2001 a bordo del B/O Cornide de Saavedra gracias al Acuerdo Bilateral de Cooperación Científica entre Portugal y España que contó con la colaboración de la Universidad del Algarve, la Universidad de Aveiro y el Instituto Geológico y Minero de Portugal junto con el Instituto Español de Oceanografía y el Instituto Geológico y Minero de España. Para la localización y recuperación de más de 300 chimeneas y otros materiales (costras, nódulos, etc.) se utilizaron, entre otros métodos, cámaras fotográficas submarinas, dragas de arrastre y testigos de gravedad.

Una vez ya en tierra, se hizo una selección buscando la mayor representatividad posible desde los aspectos morfológicos y geográficos, con elección de ejemplares con mayor contenido aparente en minerales de hierro. En este aspecto, las chimeneas estudiadas tienen morfologías muy variadas, aunque se puede decir que la mayoría presentan un desarrollo cilíndrico y terminación cónica. Los aspectos externos más destacados consisten en el enrollamiento dextrógiro a modo de pergamino de las paredes, el taponamiento y desarrollo de doble conducto. En la parte externa presentan evidencias de atrapamiento de gases (vesículas) y signos de haber permanecido durante cierto tiempo en el fondo marino (colonización y diferentes colores de oxidación del hierro).

El estudio mineralógico, geoquímico, textural y petrológico de las muestras seleccionadas se realizó mediante microscopía óptica y electrónica (SEM Philips XL20), microsonda electrónica EPMA (Superprobe JXA-

8900M), difracción (difractómetro Philips PX-1710) y fluorescencia de rayos X (Philips PW-1404 XRF), ICP-AES (Thermo Jarrel-Ash ICAP-661) e ICP-MS (Leco Renaissance). La composición isotópica de ^{13}C y ^{18}O se determinó usando un espectrómetro de masas Finnigan Mat 251 y se detectaron determinados compuestos orgánicos mediante cromatografía líquida a alta presión, microextracción de fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas.

PRINCIPALES RESULTADOS

Las chimeneas están compuestas por carbonatos microcristalinos (dolomita rica en Fe y ankerita) que contienen en su interior granos de cuarzo y conchas de foraminíferos junto con cantidades menores de filosilicatos, óxidos de hierro y titanio y otros restos esqueléticos de origen incierto. Existen importantes diferencias texturales entre las paredes de las chimeneas y los rellenos de conductos: estos últimos presentan tamaños y porcentajes de clastos menores que las paredes, señal de disminución de la velocidad de los fluidos. Los límites entre rellenos y paredes suelen ser nítidos y están representados por fracturas, cambios texturales bruscos y presencia de minerales con textura masiva y framboidal. Estos datos indican la formación de las chimeneas en condiciones variables de alta velocidad en la emisión de fluidos así como de reducción de sulfatos. La porosidad suele estar cerrada por pirita y/o oxihidróxidos de hierro con morfología framboidal y por carbonatos con texturas diferentes a la matriz. Las chimeneas presentan microfábricas características de carbonatos asociados a

palabras clave: : Chimeneas Submarinas, Carbonatos, Metano, Pirita Framboidal.

key words: : Bottom Sea Vent, Carbonates, Methane, Framboidal Pyrite.

emisiones de metano que evidencian la estrecha asociación existente entre oxidación anaeróbica de metano y formación de los mismos. En concreto se han observado pelloides con 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 con contorno y tamaños irregulares y nódulos esféricos de carbonato microcristalino con zonación en el contenido en hierro y con framboides de pequeño tamaño ($<2 \mu\text{m}$) alrededor.

Los elementos mayores ($>0,50\%$ en peso) que componen las chimeneas son Ca, Mg, Si, Fe, Al, K, Na y P (señal de la importancia de los carbonatos ricos en hierro en su constitución). Los elementos menores ($>50 \text{ ppm}$) son Ti, Sr, Mn, Ba, Zr, V, Cr, As y Zn; y los elementos traza ($<50 \text{ ppm}$) son Ni, Sc, Rb, Co, Mo, Cu, Cs, Pb e I. La distribución de estos elementos en las distintas fracciones que componen las chimeneas (siliciclástica, de carbonatos y de minerales de hierro) en función de su correlación con Ca, Fe y Si (Al) es la siguiente: la fracción de carbonatos está constituida por Ca, Ba y Sr; la fracción siliciclástica por Si, Al, K, Ti, Zr, Cr y REE; y finalmente la fracción correspondiente a los minerales de hierro está compuesta por metales afines al Fe como Mn, V, As, Zn, Ni, Mo, Co y Pb. La reducción bacteriana de sulfatos es el proceso más probable para explicar los enriquecimientos observados en metales afines al Fe, que además de permitir la precipitación de sulfuros de hierro favorecería la incorporación de metales a los mismos. Dicha incorporación, en función de los distintos metales, se efectuaría tanto por sustitución del Fe en la estructura de la pirita (ej. Mn, Zn y Ni) como por adsorción a la superficie de los mismos, hecho favorecido también por la morfología framboidal de estos minerales (ej. V, As y Pb).

En el interior de las chimeneas se han detectado distintos compuestos orgánicos: por un lado hasta 15 de los 23 aminoácidos naturales (muchos de ellos no pueden ser detectados con las técnicas utilizadas) y por otro una gran variedad de hidrocarburos destacando los n-alcanos con cadenas que varían entre C_{12} y C_{20} (con abundancia de cadenas C_{14}) y algunos isoprenoides como el pristano, farnesano, norpristano y fitano. Además, relacionados con los hidrocarburos isoprenoides, se han detectado los alcoholes isoprenilos fitanol y fitol y cantidades significativas de cloroalcanos lineales dentro del rango C_6 - C_{12} . Estos datos indican que ha sido posible la conservación de materia orgánica en el interior de las chimeneas (posiblemente asociada también a la precipitación de pirita). Además estos patrones están de acuerdo con un posible origen de los carbonatos a partir de la oxidación

anaeróbica de metano por arqueas y la reducción bacteriana de sulfatos, aunque es posible que otros biomarcadores más específicos de la actividad de estos microorganismos (ej. el crocetano) hayan sufrido procesos diagenéticos de degradación y oxidación lo que explicaría su ausencia en los cromatogramas estudiados.

La composición isotópica en $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (entre $-9,24$ y $-38,36\%$) sugiere una formación de los carbonatos que componen las chimeneas a partir de la oxidación de metano con un origen termogénico. Sin embargo, dicho carbono puede haber sufrido mezcla (aguas profundas ricas en ^{13}C , fluidos más someros, etc.) explicando las composiciones isotópicas observadas. Por otro lado el enriquecimiento en ^{18}O que presentan las muestras analizadas ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ entre -1 y $6,65\%$) puede interpretarse como la precipitación de carbonatos a partir de fluidos diagenéticos enriquecidos en ^{18}O en vez de pensar en un efecto térmico. La deshidratación de arcillas y la disociación de hidratos de gas pueden generar fluidos ricos en ^{18}O y son procesos descritos en diferentes áreas del Golfo de Cádiz. Por lo tanto son candidatos a formar parte de los fluidos constructores de las chimeneas.

En el interior de las chimeneas es muy frecuente la presencia de pirita y de oxihidróxidos de hierro formando framboides (empaquetados esféricos compactos de microcristales del mismo tamaño y hábito) y cristales euhedrales, con agrupaciones de los mismos en forma de poli y multiframboides. Su presencia puede interpretarse como resultado directo de la reducción bacteriana de sulfatos asociada a la formación de los carbonatos. Son varias las evidencias que sugieren un proceso de pseudomorfismo entre oxihidróxidos y pirita: comparten morfologías, hábitos, tamaños e incluso lugar. También se han descrito morfologías que representan evidencias de procesos de oxidación y corrosión: disolución de microcristales y desarrollo de aureolas alrededor de los framboides. Pirita y oxihidróxidos de hierro también comparten determinados patrones de enriquecimiento en determinados metales traza, aunque en general la pirita framboidal presenta un mayor contenido en metales (Mn, V, As, Zn, Ni, Co, Mo y Pb). La morfología framboidal debido a sus propiedades físicas (mayor superficie de reacción, existencia de huecos intersticiales, etc.) facilita la incorporación de metales a su estructura explicando las diferencias observadas.

A partir del estudio de las distribuciones de tamaños de framboides y cristales euhedrales es posible reconstruir la his-

toria de nucleación y crecimiento de los mismos, así como las condiciones redox de formación de la pirita. En concreto, los mayores tamaños de cristales de pirita se alcanzan en el límite redox de aguas óxicas y anóxicas debido a la presencia en dicho límite de especies que contienen S (esenciales para la formación de pirita). Según esto la pirita presente en las chimeneas se habrían formado bajo columna de agua óxica.

Por otro lado, y aplicando la teoría de crecimiento cristalino de acuerdo a la Ley de Efectos Proporcionales, se puede deducir que los framboides y cristales euhedrales de pirita habrían crecido mediante tres mecanismos distintos: el primero y el segundo en sistema abierto controlados por superficie y por transporte respectivamente, mientras que el tercero sería en sistema cerrado mediante disolución de cristales de menor tamaño junto con procesos de evolución textural (homogeneización de framboides y generación de cristales facetados).

CONCLUSIONES

Según los datos recogidos en este trabajo, el escenario más probable para la formación de las chimeneas presentes en el fondo marino del Golfo de Cádiz estaría representado por el interior de los sedimentos, donde la reducción bacteriana de sulfatos proporcionaría las condiciones de empobrecimiento en oxígeno necesarias para la oxidación anaeróbica del metano y la precipitación de carbonatos y pirita. Dicho proceso junto con la formación de pirita framboidal favorecería los enriquecimientos observados en determinados metales. Para explicar las composiciones geoquímicas observadas y la abundancia de hierro en las chimeneas, es necesaria la participación y mezcla de fluidos de distintas procedencias, incluyendo, probablemente, orígenes profundos (fluidos ricos en metano e hidrotermales) y someros (fluidos procedentes del borde de cuenca), así como la desestabilización de hidratos de gas. Finalmente, la erosión del sedimento y la exposición a aguas oxigenadas de las chimeneas habría provocado la transformación pseudomórfica observada de pirita a oxihidróxidos de hierro.

Esta investigación tiene importantes implicaciones astrobiológicas. El Golfo de Cádiz puede considerarse un análogo terrestre de aquellos cuerpos planetarios donde existe o ha existido metano (ej. Marte y Titán); mientras que las chimeneas y la pirita framboidal serían biogeomarcadores de la actividad de los microorganismos que oxidan el metano y reducen los sulfatos.