

Procesos de Oxidación, Pseudomorfismo y Disolución de Sulfuros de Hierro Presentes en Chimeneas Submarinas de Carbonatos Metanógenos del Golfo de Cádiz

/ RAUL MERINERO PALOMARES (1,*), ROSARIO LUNAR HERNÁNDEZ (1), JESÚS MARTÍNEZ-FRÍAS (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid, Avda Complutense s/n, 28040 Madrid (España)

(2) Laboratorio de Geología Planetaria, Centro de Astrobiología CSIC-INTA, Crta. Ajalvir km. 4, 28850 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

En el Golfo de Cádiz se han desarrollado numerosas estructuras de fondo marino relacionadas con la emisión de fluidos ricos en hidrocarburos, principalmente metano, como son volcanes de fango, pockmarks y montículos de carbonato (Díaz-del-Río et al., 2003). La oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos, procesos que están dirigidos por la actividad de consorcios de arqueas y bacterias, producen un aumento localizado de la alcalinidad y la precipitación de carbonatos y sulfuros de hierro en su interior (Thiel et al., 1999). Mediante estos procesos, en el Golfo de Cádiz, se han formado una gran cantidad de chimeneas de carbonatos metanógenos, constituyendo las estructuras más espectaculares que pueden observarse sobre su fondo marino y las mayores acumulaciones conocidas de este tipo de carbonatos en las plataformas continentales actuales (Díaz-del-Río et al., 2003; Merinero, 2008).

Dichas chimeneas están constituidas por carbonatos microcristalinos que contienen en su interior granos de cuarzo y conchas de foraminíferos y ostrácodos bien conservadas. La porosidad generada tanto en el interior de conchas como en huecos de la estructura se encuentra rellena, en muchos casos, por sulfuros y oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales y euhedrales que forman espectaculares agrupaciones multi y poliframboidales (Merinero et al. 2008)..

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar los procesos de oxidación y disolución de los sulfuros de hierro a partir de su estudio mineralógico, morfológico y geoquímico, y establecer

el interés de los mismos como fuentes de información para inferir las condiciones de formación y posteriores cambios que han sufrido las chimeneas del Golfo de Cádiz.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Se han estudiado 20 chimeneas seleccionadas entre todas las recogidas del fondo oceánico del 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) debido a su mayor contenido en minerales de hierro. Las muestras se han estudiado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido y microsonda electrónica en el Centro de Microscopía Electrónica Luis

Brú de la Universidad Complutense de Madrid.

RESULTADOS.

Morfología.

Los sulfuros y oxihidróxidos de hierro presentan morfologías framboidales esféricas e irregulares agrupadas en poli y multiframboides, y morfologías euhedrales que también se agrupan formando concreciones de cristales. Además se observan framboides negativos: con señales de disolución de microcristales y texturas masivas rellenando los espacios intersticiales, (Fig 1). Alrededor de los mismos se desarrollan aureolas masivas o prismáticas. Finalmente destacar que

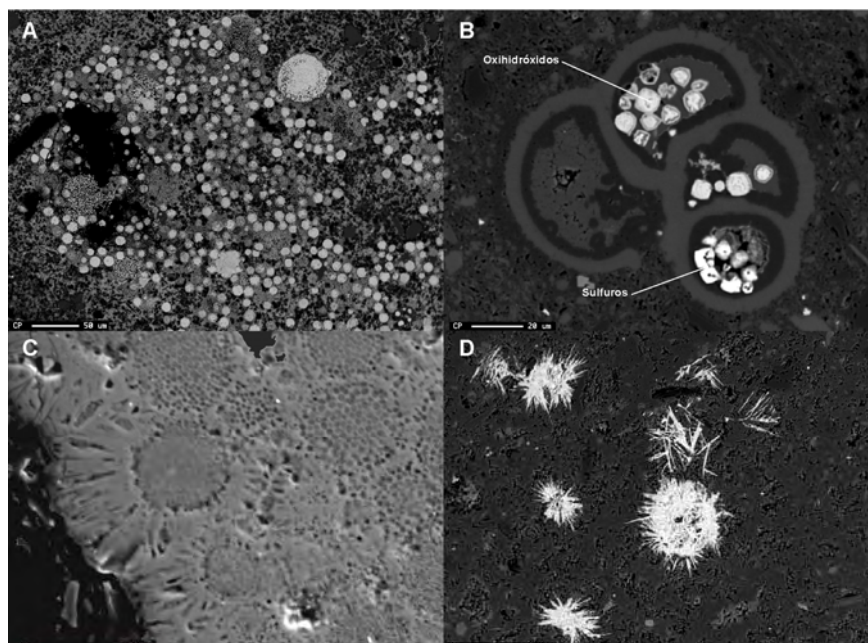


fig 1. Imágenes de microscopio electrónico de barrido. A Poliframboide. B Euhedrales con diferente mineralogía en la misma concha de foraminífero. C Framboides negativos con aureolas prismáticas y texturas masivas rellenando intersticios. D Oxihidróxidos de hierro con textura acicular.

palabras clave: Framboides, Chimeneas, Metano, Sulfuros

key words: Framboids, Chimneys, Methane, Sulphides

los oxihidróxidos de hierro presentan también texturas aciculares y masivas alrededor de huecos y fracturas.

Mineralogía.

Aunque todas las chimeneas presentan en su interior oxihidróxidos de hierro, solo las procedentes del volcán de fango Arcos contienen también sulfuros de hierro. En estas muestras, sulfuros y oxihidróxidos comparten morfologías, hábitos e incluso espacio en el interior de la misma concha de foraminífero (Fig 1). En el resto de muestras, los oxihidróxidos de hierro presentan también los mismos hábitos y morfologías que los sulfuros de estas chimeneas. Estos minerales pueden ser identificados fácilmente mediante microscopía electrónica de barrido debido a su alta dispersión de electrones así como por sus hábitos y morfologías. Para los sulfuros de hierro se ha utilizado la relación S:Fe (24 muestras) para distinguir las diferentes fases que podrían estar presentes en las chimeneas, en concreto greigita y pirita además de mackinawita. La greigita (Fe_3S_4) presenta una relación S:Fe cercana a 57%:43% frente a la pirita (FeS_2) 67%:33%. La mayoría de sulfuros presenta relaciones muy cercanas a 2:1 (pirita), mientras que otros muestran una clara disminución, alcanzando valores menores de uno, lo que indica un aumento de la importancia del oxígeno en su composición. Para los oxihidróxidos de hierro no ha sido posible determinar con exactitud la mineralogía principal, pero sí obtener una aproximación utilizando la relación Fe:O (32 muestras). El promedio de dicha relación es de 0,70 con variaciones significativas que oscilan entre 0,55 y 0,82, lo que sitúa a la mineralogía de los oxihidróxidos en el rango estequiométrico goethita-hematites (0,50-0,67).

Geoquímica.

Los elementos que presentan una mayor concentración en estos minerales, además del hierro, son Mg, Ca, Al, Si, S y P, con porcentajes que superan, en alguna ocasión, el 1% en peso. Otros elementos detectados en concentraciones traza (siempre menor del 1%) son Mn, As, Co, Pb, Mo, V, Ni y Zn, mientras que las concentraciones para Cu y Ti son lo suficientemente bajas como para no poder ser detectadas mediante análisis puntuales de microsonda electrónica.

Existen diferencias significativas al comparar las concentraciones de elementos principales y traza entre mineralogías (sulfuros-oxihidróxidos) y morfologías (cristales euhedrales-framboides). Entre mineralogías se observa que Mo, As y Pb se concentran preferentemente en sulfuros. Entre morfologías de sulfuros y oxihidróxidos se observan concentraciones mayores en casi todos elementos estudiados en framboides. Finalmente, los framboides que conservan la textura interna presentan también mayores concentraciones frente a los framboides negativos.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

La precipitación de los carbonatos que componen las chimeneas y sulfuros de hierro presentes en su interior se produce de manera conjunta debido a los procesos microbianos de oxidación anaeróbica de metano y reducción de sulfatos (Merinero, 2008). Las diferencias en la sobresaturación en H_2S y Fe^{2+} determinan la morfología (framboidal frente a euedral) y su composición geoquímica, ya que las propiedades físicas de la morfología framboidal (alta superficie efectiva, semiconductividad de la pirita y presencia de intersticios) favorecen su enriquecimiento en metales y otros elementos, además de la posibilidad de contener otras sustancias de mayor tamaño en su interior (Watson et al., 1995), explicando los resultados obtenidos para este tipo de morfologías frente a las euhedrales.

La exposición de las chimeneas a aguas oxigenadas, bien por erosión, bien por circulación de las mismas por el interior del sedimento, provoca la oxidación de los sulfuros de hierro y la transformación pseudomórfica a oxihidróxidos que queda de manifiesto por la coincidencia de ambas mineralogías en las chimeneas asociadas al volcán de fango Arcos, la conservación de hábitos en el resto de chimeneas, la importancia del oxígeno en la composición geoquímica de algunos sulfuros y las pocas diferencias en la composición geoquímica entre sulfuros y oxihidróxidos. Dichas diferencias se deben a la no incorporación de cationes de tamaño mayor a la estructura de dichos minerales (Pb, Mo y As). Otros elementos afines a los oxihidróxidos conservan su concentración después del proceso de oxidación y pseudomorfismo

(Co, V, Mn, etc.). La disminución del pH debido a la oxidación de los sulfuros provocaría la disolución de microcristales (framboides negativos), produciendo la liberación de determinados elementos y sustancias que previamente se habían incorporado a su estructura. Posteriormente se habría producido la precipitación de texturas masivas en espacios intersticiales y la formación de aureolas prismáticas y masivas alrededor de los framboides. En este punto, también sería posible la formación de texturas originales en oxihidróxidos: aciculares y masivas alrededor de huecos y fracturas.

Las condiciones redox de formación de las chimeneas del Golfo de Cádiz y los posteriores cambios que se producen quedan reflejados en los minerales de hierro que se forman en su interior debido a la actividad conjunta de bacterias y arqueas, por lo que su estudio es fundamental para entender los procesos físicos-químicos que ocurren a su alrededor.

REFERENCIAS.

- 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. *Mar. Geol.*, **195**, 177-200.
- Merinero, R. (2008): Procesos mineralógicos y geoquímicos en chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos del Golfo de Cádiz: biogeomarcadores framboidales en sulfuros y oxihidróxidos de hierro. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- Merinero, R., Lunar, R., Martínez-Frías, J., Somoza, L., Díaz-del-Río, V. (2008): Iron oxyhydroxide and sulphide mineralization in hydrocarbon seep-related carbonate submarine chimneys, Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Mar. Petrol. Geol.*, in press.
- Thiel, V., Peckmann, J., Seifert, R., Wehrung, P., Reitner, J., Michaelis, W. (1999): Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3959-3966.
- Watson, J.H.P., Ellwood, D.C., Qixi Deng, Mikhailovsky, S., Hayter, C.E., Evans, J. (1995): Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS. *Min. Eng.*, **8**, 1097-1108.