

Génesis de carbonatos autigénicos asociados a volcanes de fango del Golfo de Cádiz (SW España): influencia de procesos bioquímicos y desestabilización de hidratos de gas

Marta Rejas Alejos

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica
Universitat de Barcelona
Programa de Doctorat de Ciències de la Terra
Bienni 2004-2006**

**Génesis de carbonatos autigénicos asociados a
volcanes de fango del Golfo de Cádiz (SW España):
influencia de procesos bioquímicos y
desestabilización de hidratos de gas.**

**Marta Rejas Alejos
2009**

Capítulo 1. Introducción.

1. Introducción.

Los apartados que forman parte de este capítulo pretenden aportar información básica sobre aspectos relacionados con el ambiente dónde se formaron los carbonatos estudiados. Se incluye información general sobre el metano, procesos de formación del mismo, factores identificativos de circulación de metano e hidrocarburos en el fondo marino. A continuación se tratará una serie de aspectos relacionados con los hidratos de gas: naturaleza de los hidratos de gas, campo de estabilidad y posible interés económico. Después se introducirán aspectos generales sobre la formación de los volcanes de fango y por último, se describirán las principales características identificativas de los depósitos fósiles asociados a la circulación metano en relación con las características observadas en los depósitos recientes.

1.1. Metano

El **metano** (denominado también “gas de pantano” o hidruro de metilo) es el hidrocarburo alcano más sencillo, cuya fórmula química es CH_4 . Cada uno de los átomos de hidrógeno está unido al carbono por medio de un enlace covalente (figura 1.1). Es una sustancia no polar que se presenta en forma de gas a temperatura y presión ambiente. Es incoloro e inodoro y apenas soluble en agua en su fase líquida, pero muy soluble en líquidos orgánicos, como gasolina, éter y alcohol. Sus principales propiedades son:

- peso atómico: 16.04 uma
- densidad: 0.717 Kg/m^3
- punto de fusión: $-182.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($90.6 \text{ }^\circ\text{K}$)
- punto de ebullición: $-161.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($111.55 \text{ }^\circ\text{K}$)

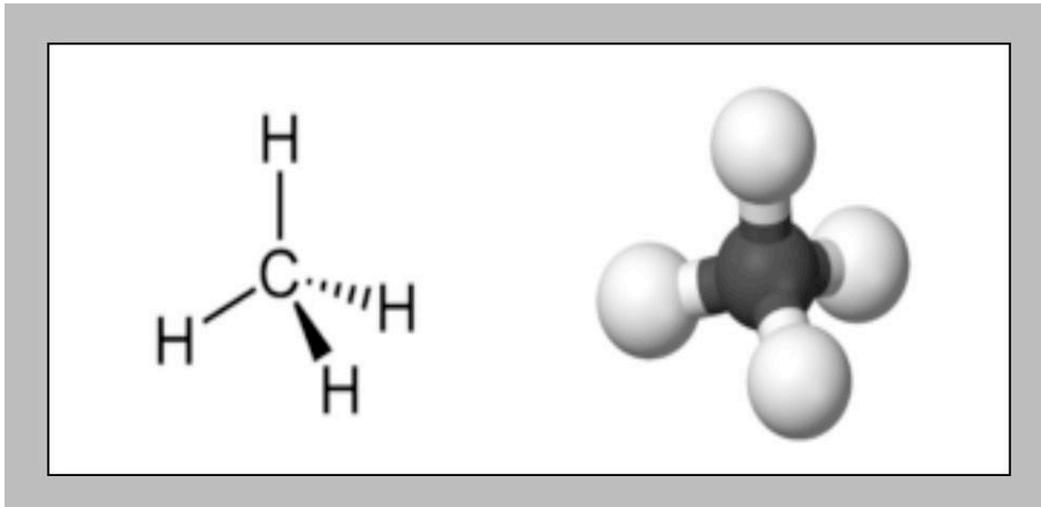


Figura 1.1. Estructura molecular del metano. Se caracteriza porque cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno está unido al átomo del carbono compartiendo un par de electrones (enlace covalente) formando un tetraedro.

El metano es el constituyente mayoritario del gas natural (70-90 % del total) asociado a pequeñas cantidades de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). Se usa como combustible tanto en viviendas como en industrias y como materia prima para obtener diferentes compuestos en la industria química orgánica.

1.1.1. Origen del metano. Procesos de formación de metano.

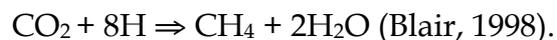
El metano puede tener varios orígenes: puede proceder del manto, sería el caso del **metano primordial** (Liu y Fei, 2006) o bien, puede formarse a partir de los siguientes procesos :

-a) Por **acción bacteriana**, en cuyo caso se denomina **metano biogénico** o **bacteriano** (Claypool y Kaplan, 1974, Irwin et al., 1977). Se forma a poca profundidad y a baja temperatura, y se puede originar por dos mecanismos distintos (figura 1.1.1a) (Whiticar et al, 1986):

-**Fermentación de ácido acético (acetato)**, según la reacción:



- **Reducción de CO_2**



- b) Por **descomposición térmica de la materia orgánica**, en cuyo caso se denomina **metano termogénico** (Schoell, 1980). Se produce a considerable profundidad (superior a 2 Km) en cuencas sedimentarias cuando la temperatura excede los 100 °C. Se puede formar por :

-Descomposición por “cracking” térmico de la materia orgánica que forma parte de los sedimentos. De este modo se producen hidrocarburos en fase líquida y gaseosa que dan lugar a depósitos de petróleo y gas natural. Se denomina gas termogénico primario.

-Degradación térmica de petróleo a profundidades mayores. Se denomina gas termogénico secundario.

Estos dos orígenes (biogénico y termogénico) se pueden identificar a partir de los valores de composición isotópica del carbono y del hidrógeno (Hoefs, 1997). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del metano termogénico oscilan entre -20 y -55 ‰ V-PDB mientras que los valores del metano biogénico están comprendidos entre -40 y -80 ‰ V-PDB (figura 1.1.1a) (Whiticar et al., 1986, Alperin et al., 1988, Blair et al., 1994, Blair y Aller, 1995), pudiendo llegar a alcanzar valores inferiores a -100 ‰ V-PDB (Blair, 1998). También, a partir de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ podemos diferenciar entre los dos procesos que dan lugar a metano biogénico, ya sea por fermentación, ya por reducción de CO_2 (Blair, 1998).

La composición isotópica del metano producido por descomposición térmica muestra una evolución de valores de más ligeros a más pesados, debido a que el fraccionamiento sigue un modelo de Rayleigh, es decir, el metano que se va separando del sistema es más ligero y por tanto, el residuo es progresivamente más pesado.

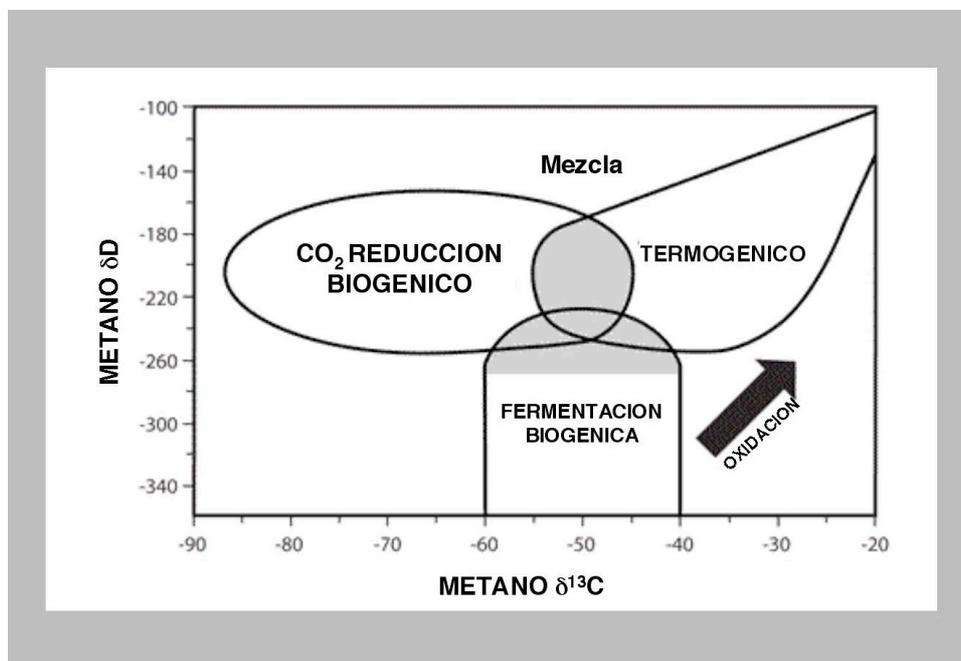


Figura 1.1.1a. Valores de δD y $\delta^{13}\text{C}$ característicos del metano generado por acción biológica o por procesos termogénicos. La zona central es de indefinición isotópica y corresponde a la zona de mezcla (Kaplan et al, 1997).

Otro modo de identificar el origen del metano es a partir del análisis químico del mismo (figura 1.1.1b). El metano de origen biogénico está prácticamente exento de etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8), mientras que en el metano termogénico, la proporción de etano y propano es minoritaria pero claramente detectable.

A partir de la relación C_1/C_2-C_3 podemos identificar la fuente del gas natural. Valores bajos en la relación anterior, indican que el metano procede de reservorios profundos de petróleo, mientras que valores altos en la anterior relación, implican orígenes diversos o bien un origen biogénico (figura 1.1.1b).

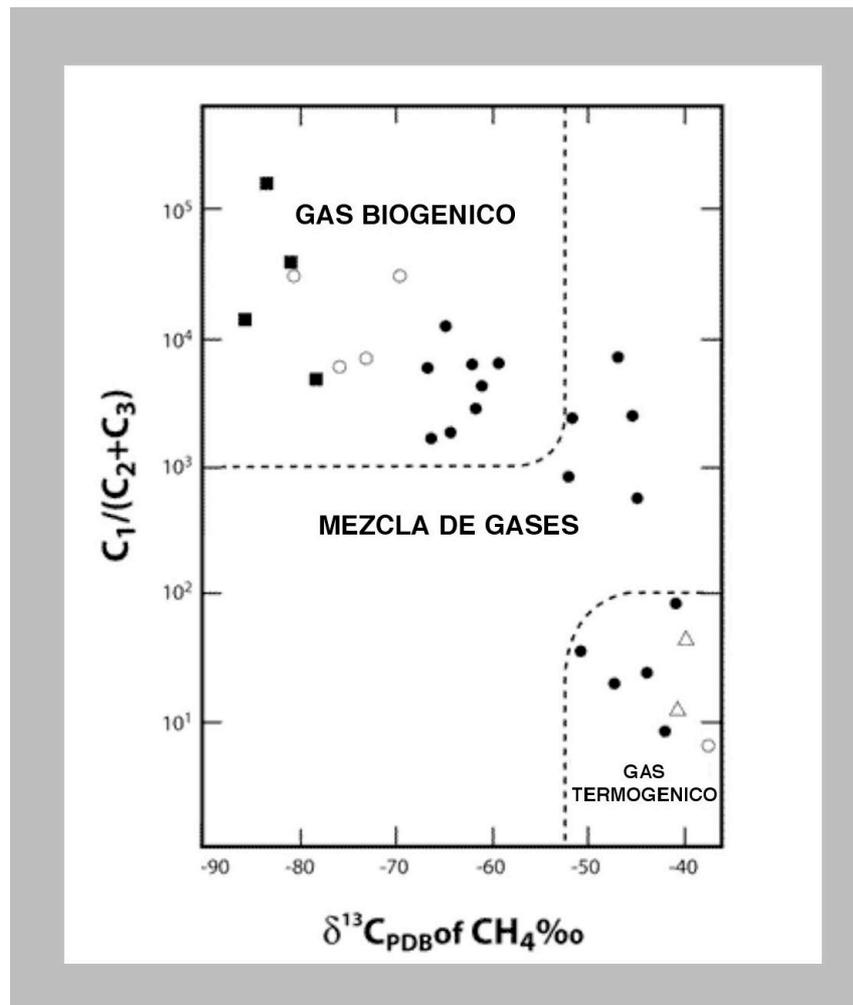


Figura 1.1.1b. Tipos de gas natural en un diagrama $C_1/(C_2+C_3)$ respecto de $\delta^{13}C_{pdb}$, dónde C_1 : metano, C_2 : etano y C_3 : propano. En la zona comprendida entre los valores de $\delta^{13}C$ -40 y -50 ‰ V-PDB no se puede discriminar entre el origen termogénico y el biogénico. (Bernard, 1978).

1.1.2. Metano en sedimentos marinos.

En el sedimento marino se produce circulación de metano, ya sea de forma difusa, ya asociada a filtraciones producidas por la actividad próxima de volcanes de fango, fracturas, presencia de diapiros etc.

Existen indicios, en la superficie del fondo marino, que indican la presencia o circulación de metano en el sedimento marino (figura 1.1.2). Estos son :

-depresiones circulares o “pockmarks”: son producidas por migraciones de gas, que movilizan parte del sedimento y generan depresiones cónicas (figura 1.1.2, foto A) (Hovland et al., 1987; Gontharet et al., 2007; Mazzini et al., 2006).

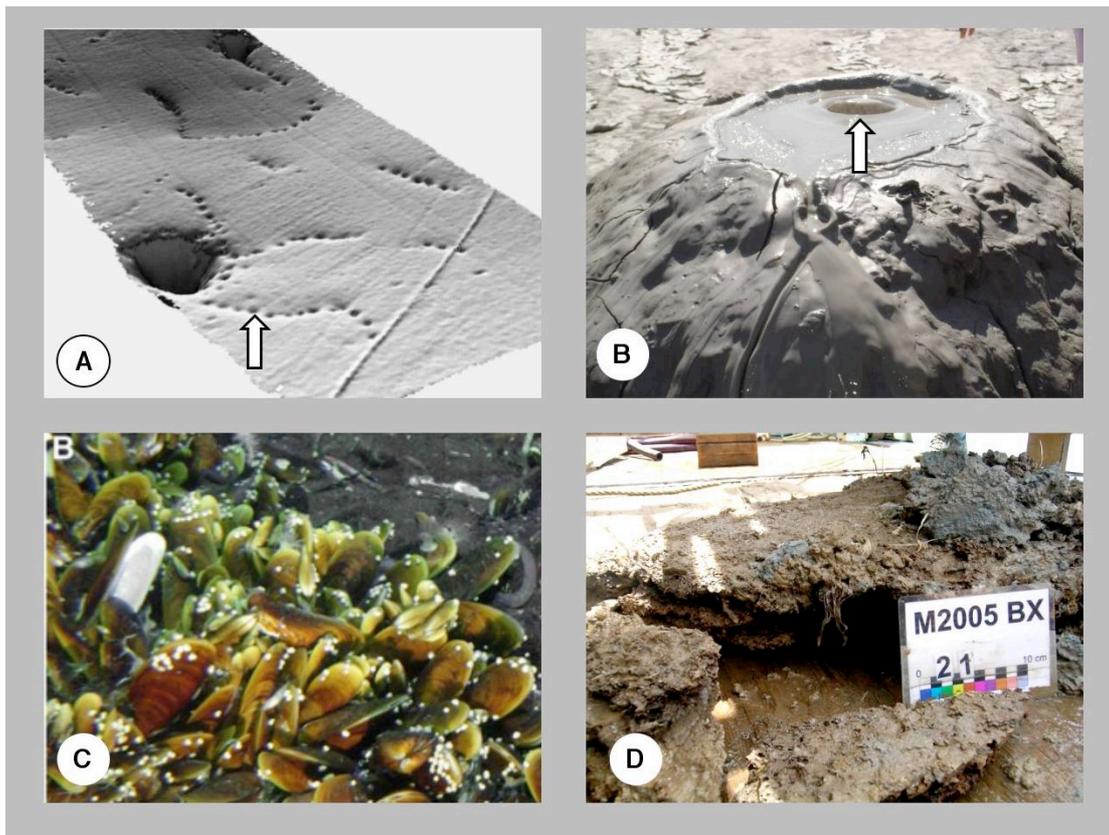


Figura 1.1.2. Indicadores de circulación de metano en sedimentos marinos. A) Imagen batimétrica del fondo marino, mostrando “pockmarks” alineados (flecha blanca) generados por el colapso del sedimento debido a la descarga de fluidos o de gases. En la parte izquierda se puede observar un cráter también producido por la eliminación de sedimento asociada a la migración de fluidos (imagen de www.oceanobservatory.com/research/pockmarks); B) Volcán de fango terrestre, ubicado en el Complejo de Volcanes de fango “Salse di Nirano” (Módena). Se observa la formación de burbujas en la superficie del cráter (flecha blanca) debidas a la emisión de metano; C) Género *Bathymodiolus thermophilus* (bivalvo) asociado a filtraciones de hidrocarburos (Florida)(Campbell, 2006); D) Detalle de costras autigénicas del Escarpe Pen Duick (Complejo de volcanes El Arraiche) estudiadas en la presente tesis.

-volcanes de fango y montículos de fango: Consisten en edificios submarinos que aparecen en la superficie del fondo marino (Milkov, 2000). En el caso de los volcanes de fango se observa la expulsión de fango, gas (figura 1.1.2, foto B), petróleo y brechas fangosas. En cambio, los montículos de fango no contienen

brechas y consisten en una acumulación de fango en la superficie (Brown y Westbrook, 1988; Díaz del Río et al., 2003),

-presencia de comunidades quimiosintéticas: en la superficie del fondo marino, como por ejemplo: bivalvos (figura 1.1.2, foto C), anélidos y gasterópodos (como por ejemplo Cavagna et al., 1999; Aharon, 1994).

-precipitación de carbonatos autigénicos: como costras (figura 1.1.2, foto D), concreciones y brechas (como por ejemplo: Teichert et al., 2005; Greinert et al., 2001; Naehr et al., 2007; Peckmann et al., 2001).

1.1.3. Emisiones de metano.

Se han publicado varios estudios intentando cuantificar el flujo de metano hacia la atmósfera ya que este gas es uno de los principales causantes del efecto invernadero (“greenhouse”) (Borjesson et al., 2001). La cantidad de metano emitido debido a actividades antropogénicas de tipo industrial es de 9.1 Tg CH₄ año⁻¹ (Judd et al, 1993) y, las emisiones asociadas al refinado y uso de combustibles fósiles es de 11.1 Tg CH₄ año⁻¹ (Judd et al, 1993). Las emisiones producidas por la actividad de un volcán de fango se han calculado entre 0.3 y 2.4 Gg CH₄ año⁻¹, y el flujo total de metano emitido por los volcanes de fango se estima entre 0.33 y 2.64 Tg CH₄ año⁻¹ (Judd et al, 1993). Estos valores evidencian que la mayor parte de metano que llega a la atmósfera tiene un origen antropogénico, aumentando cada año un 0.6% la cantidad de metano en la atmósfera debido a estas actividades (Borjesson et al, 2001).

Hay que considerar que no todo el metano formado en profundidad es emitido hacia la atmósfera a través de los volcanes de fango. Una parte del metano producido circula de forma difusa y se queda en la porosidad del sedimento. La cantidad de metano difuso en el sedimento no se puede cuantificar ya que, parte de dicho metano (hasta un 10% del total, según Ginsburg et al, 1999) formará los hidratos de gas y otra parte será utilizado por la bacterias o por una diversidad de organismos dentro de las comunidades quimiosintéticas.

1.2. Hidratos de gas.

En el fondo marino y asociados a los volcanes de fango y a la circulación de metano en el sedimento se pueden formar hidratos de gas.

Los primeros hidratos de gas fueron obtenidos experimentalmente por Sir Humphrey Davy en 1811. Posteriormente, se descubrió el potencial de los hidratos de otros gases como H₂S, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, o N₂O (Szamalek, 2004).

Los primeros hidratos de gas observados fuera de los laboratorios fueron los formados en el interior de gaseoductos taponándolos. En 1934, E.G.

Hammerschmidt descubrió hidratos de metano en el hielo formado dentro de gaseoductos en Rusia (Hammerschmidt, 1934) y a partir de 1960, se fueron descubriendo hidratos de gas generados en ambientes naturales (por ejemplo, los observados en explotaciones petrolíferas en Siberia y en la zona antártica (Makogon, 1997).

El estudio de los hidratos de gas es importante por varias razones: a) Porque contienen un gran volumen de metano en su estructura y pueden ser una fuente potencial de energía, b) Porque son captadores de metano y por tanto reducen las emisiones de metano a la atmósfera, y c) Porque provocan movimientos de masa debido a la variación de sus condiciones de estabilidad (debido a variaciones térmicas o de presión).

1.2.1. Estructura de los hidratos de gas. Principales propiedades.

Los hidratos de gas son sólidos cristalinos parecidos al hielo (figura 1.2.1a, foto A y B), formados por moléculas de hidrocarburos de bajo peso molecular (comúnmente metano) que quedan envueltas por moléculas de agua enlazadas por fuerzas de van de Waals, formando estructuras denominadas *clatratos* (estructuras en forma de jaula) (Kvenvolden et al., 1993; Sloan, 1998).



Figura 1.2.1a. Fotografías de hidratos de gas. A) Detalle de hidratos de gas del Golfo de México (www.soundwaves.usgs.gov), B) Concentración de hidratos de gas obtenidos en un sondeo submarino (ww.hydrifact.com).

Existen tres tipos cristalográficos de hidratos de gas, que se distinguen por el tamaño de los huecos existentes dentro de la estructura (figura 1.2.1b):

- **ESTRUCTURA I**, perteneciente al sistema cúbico y formada por 46 moléculas de agua. Es la estructura más común, y las moléculas de gas incluidas más típicas son CH_4 y CO_2 .

- **ESTRUCTURA II**, también perteneciente al sistema cúbico y formada por 136 moléculas de agua. Las moléculas de gas que suelen formar estas estructuras son O_2 o N_2 .

- **ESTRUCTURA H**, es la menos común de las tres estructuras. Perteneciente al sistema hexagonal y está formada por 34 moléculas de agua que forman tres estructuras de cajas o "jaulas" diferentes. Esta estructura incorpora moléculas grandes de hidrocarburos como parafinas (hidrocarburos saturados).

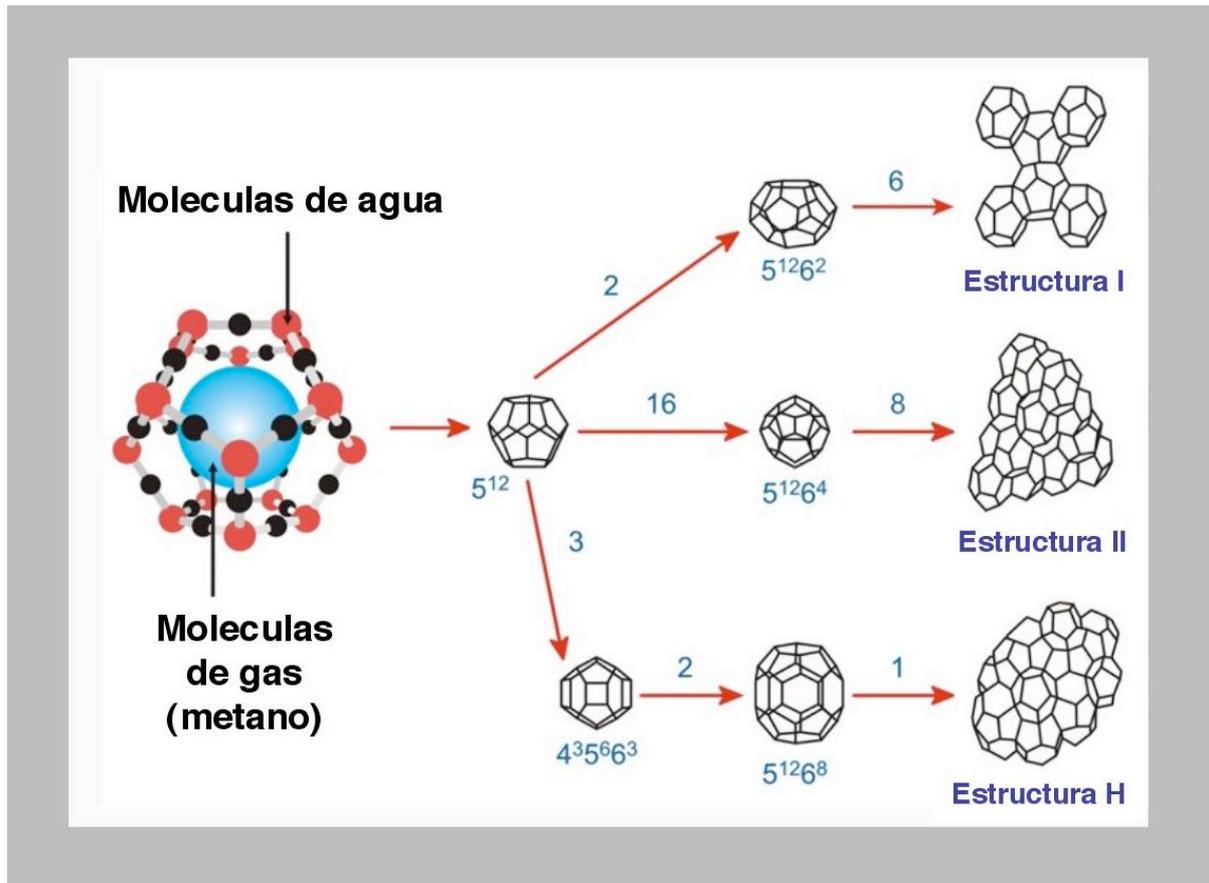


Figura 1.2.1b. Estructuras de los clatratos con su nomenclatura. La estructura I está formada por dos jaulas pentadodecaédricas (5^{12}) y seis jaulas tetrahédricas ($5^{12}6^2$). La estructura II está formada por 16 pentadodecaedros (5^{12}) y 8 hexadecaedros ($5^{12}6^4$). La estructura H está formada por tres tipos de jaulas: tres (5^{12}), dos ($4^35^66^3$) y una ($5^{12}6^8$). Modificado a partir de www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/images.

1.2.2. Distribución de los hidratos de gas.

En la actualidad se pueden encontrar hidratos de gas tanto en zonas continentales como en el ambiente marino (figura 1.2.2). Se han identificado 64 zonas con hidratos de gas, 42 de las cuáles corresponden a zonas marinas (Makogon, 1997; Cherkashev y Soloviev, 2002).

En las zonas continentales, se han identificado en dos ambientes: a) En **zonas de permafrost**, que corresponden a zonas dónde la temperatura siempre se mantiene por debajo del punto de congelación del agua. Se han observado en zonas de Siberia Occidental y en el norte de Rusia. También se han observado hidratos de gas en testigos de sondeo obtenidos en pozos perforados de Alaska y el norte de Canadá. Los hidratos de gas encontrados en el permafrost de Alaska y en el norte de Canadá se forman en un rango de profundidades que oscila entre 130 y 2000 m y b) En **grandes lagos situados a gran altitud** (Piñero, 2009).

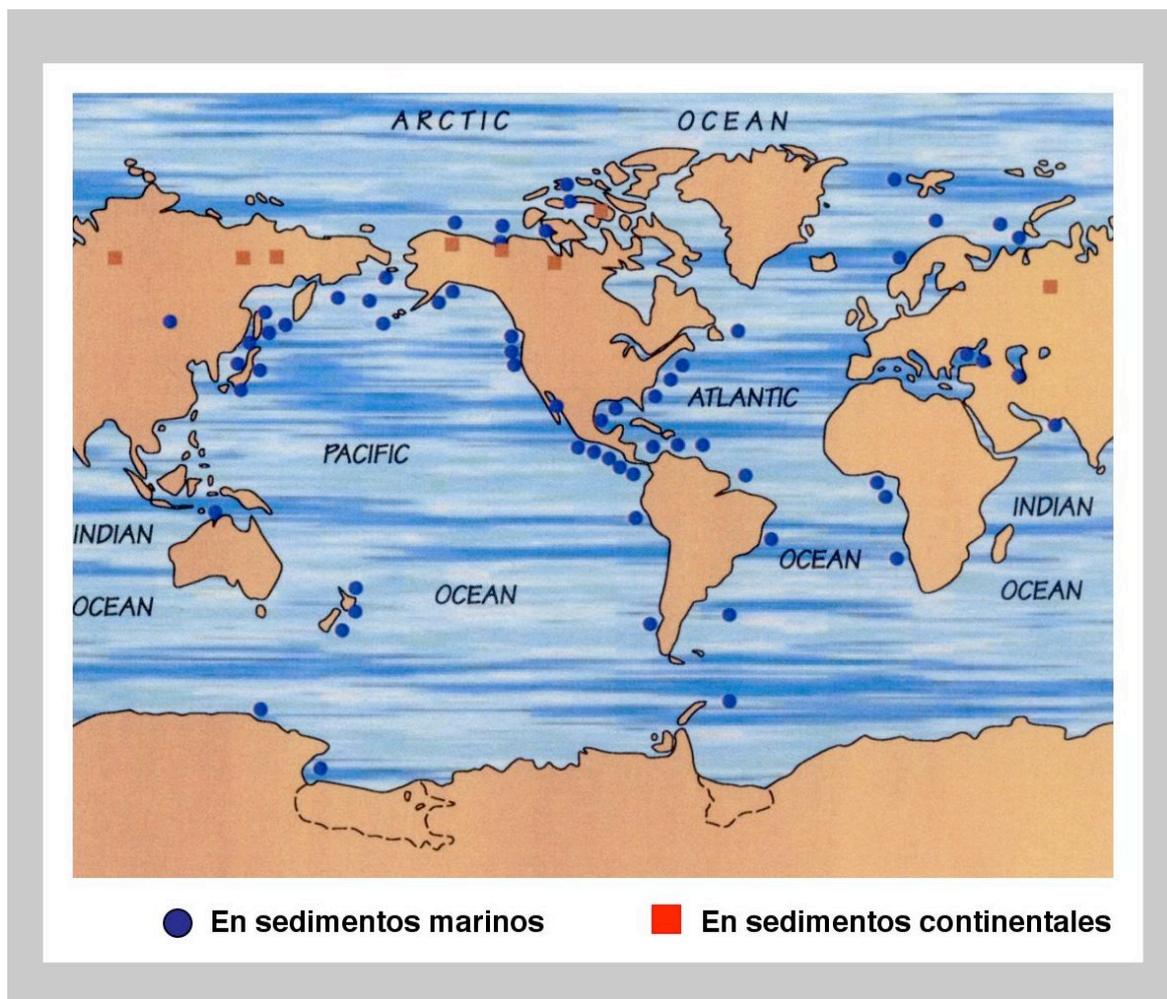


Figura 1.2.2. Distribución de los hidratos de gas en áreas terrestres (cuadrados rojos) y sedimentos marinos (círculos azules) (Makogon, 1997).

En las áreas oceánicas, se encuentran en zonas con más de 300 m de columna de agua y, se han observado en los océanos Atlántico, Pacífico, Índico y Antártico. En el Golfo de México se han observado hidratos de gas tanto en aguas poco profundas como en zonas de hasta más de 2 km de columna de agua.

1.2.3. Estabilidad de los hidratos de gas.

Los hidratos de gas son estables en condiciones de baja temperatura y alta presión. Las condiciones óptimas de estabilidad de los hidratos de gas se reflejan en la figura 1.2.3a. En los escenarios anteriormente mencionados, el único factor limitante para la formación de hidratos de gas es la presencia o ausencia de moléculas de gas dentro del sedimento (Schulz y Zabel, 2006). En esos ambientes, la intersección entre la curva de temperatura de estabilidad de los hidratos de gas y la geoterma de la temperatura del sedimento, es la que define la zona de estabilidad de los hidratos de gas (GHSZ, Gas Hydrate Stability Zone) (figura 1.2.3a). La GHSZ también depende de la temperatura del fondo marino y los hidratos de gas formados dentro de la GHSZ pueden mantenerse estables durante largos periodos de tiempo.

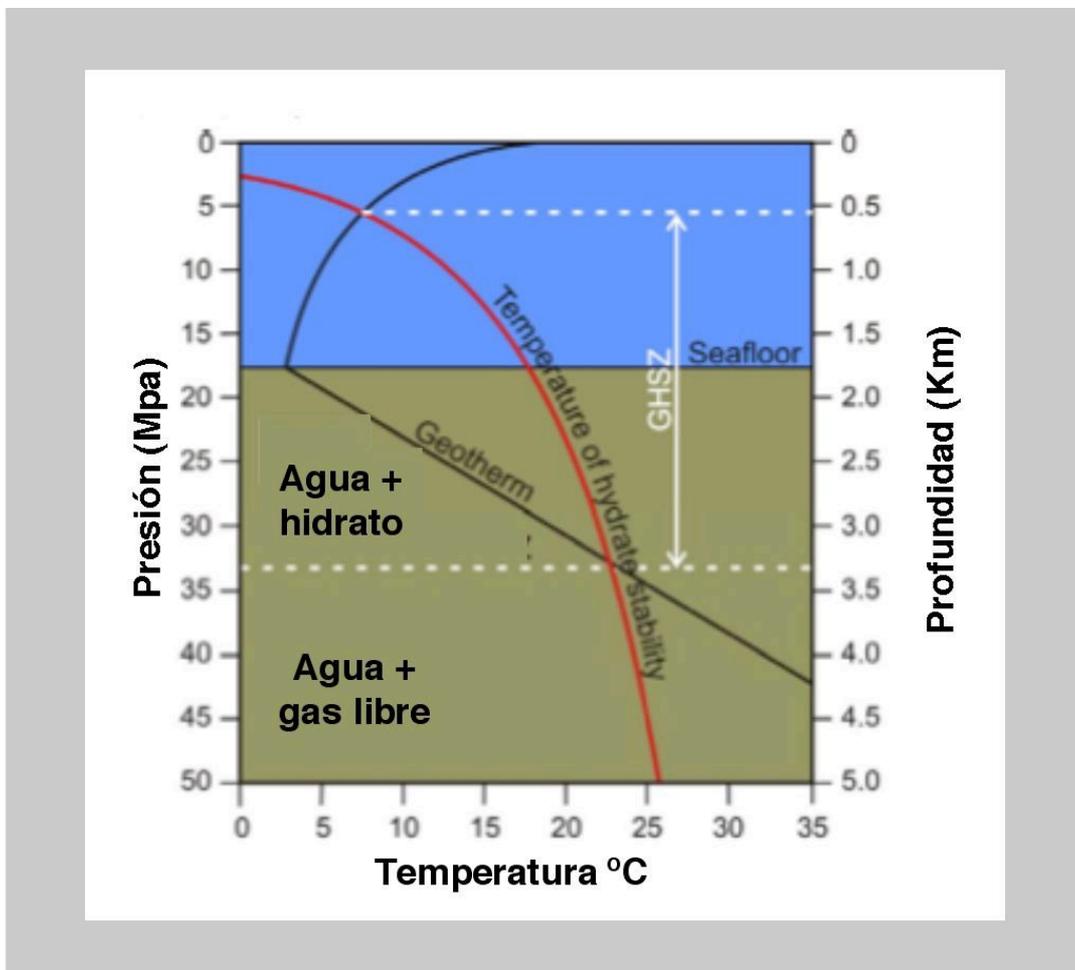


Figura 1.2.3a. Diagrama de estabilidad de los hidratos de gas en los sedimentos marinos. La temperatura de estabilidad de los hidratos de gas aumenta con la presión. GHSZ (zona de estabilidad de los hidratos de gas) (modificado de Piñero, 2009).

La parte baja de la GHSZ corresponde a la zona dónde se encuentra el gas libre y por tanto, dónde los hidratos de gas no son estables. La variación del espesor de la GHSZ está controlado por el ritmo de sedimentación, por las

variaciones de temperatura y por las variaciones del nivel del mar (figura 1.2.3b).

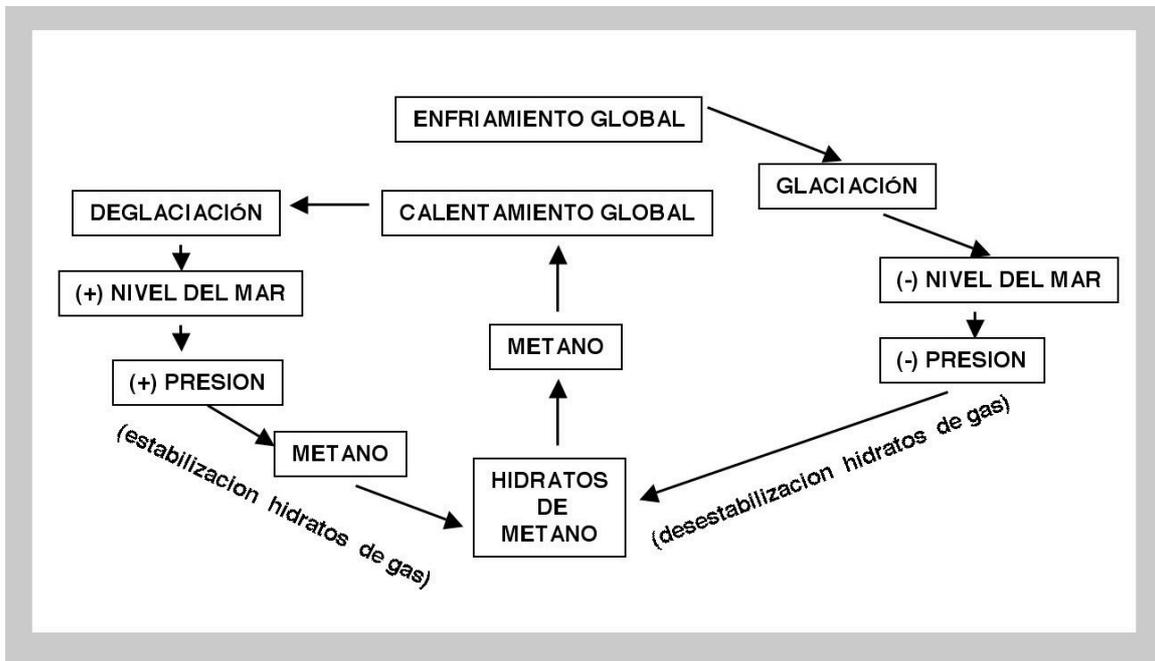


Figura 1.2.3b. Diagrama mostrando los efectos del calentamiento y del enfriamiento globales en el campo de estabilidad de los hidratos de gas. Modificado de Szamalek, (2004).

Otro factor que condiciona la estabilidad de los hidratos de gas es la composición de los gases que forman el hidrato. Así, un porcentaje de etano en el hidrato hace que estos sean estables a presiones más bajas y a mayores temperaturas que en el caso de los hidratos formados solamente por metano. Un 10 % de etano en la mezcla de gases implica que los hidratos sean estables en columnas de agua de unos 60 m, mientras que los hidratos formados únicamente por metano son estables a partir de unos 300 m.

1.2.4. Identificación de los hidratos de gas en el sedimento.

En los últimos años se están desarrollando numerosas técnicas para identificar la presencia de hidratos de gas en el sedimento. Los **métodos directos**, como son los vehículos automatizados (ROV: Remote Operate Vehicle) que se pueden desplazar por la superficie del fondo marino, permiten la identificación "in situ" de los hidratos de gas.

Los **métodos indirectos** se basan en la interpretación de datos obtenidos mediante:

- a) **Técnicas sísmicas:** Aproximadamente sobre los años 70 se observó la presencia de un reflector muy marcado en los perfiles sísmicos obtenidos en zonas ricas en hidratos de gas. Se comprobó que este reflector coincidía con la base de la GHSZ. Se denomina

reflector BSR (Bottom Simulating Reflector) y su identificación es bastante fácil porque es paralelo a la superficie del fondo marino (figura 1.2.4), y tiene polaridad inversa. Este reflector no se observa siempre ya que su presencia depende de la cantidad total de gas disuelto y de la distribución del mismo (Piñero, 2009)

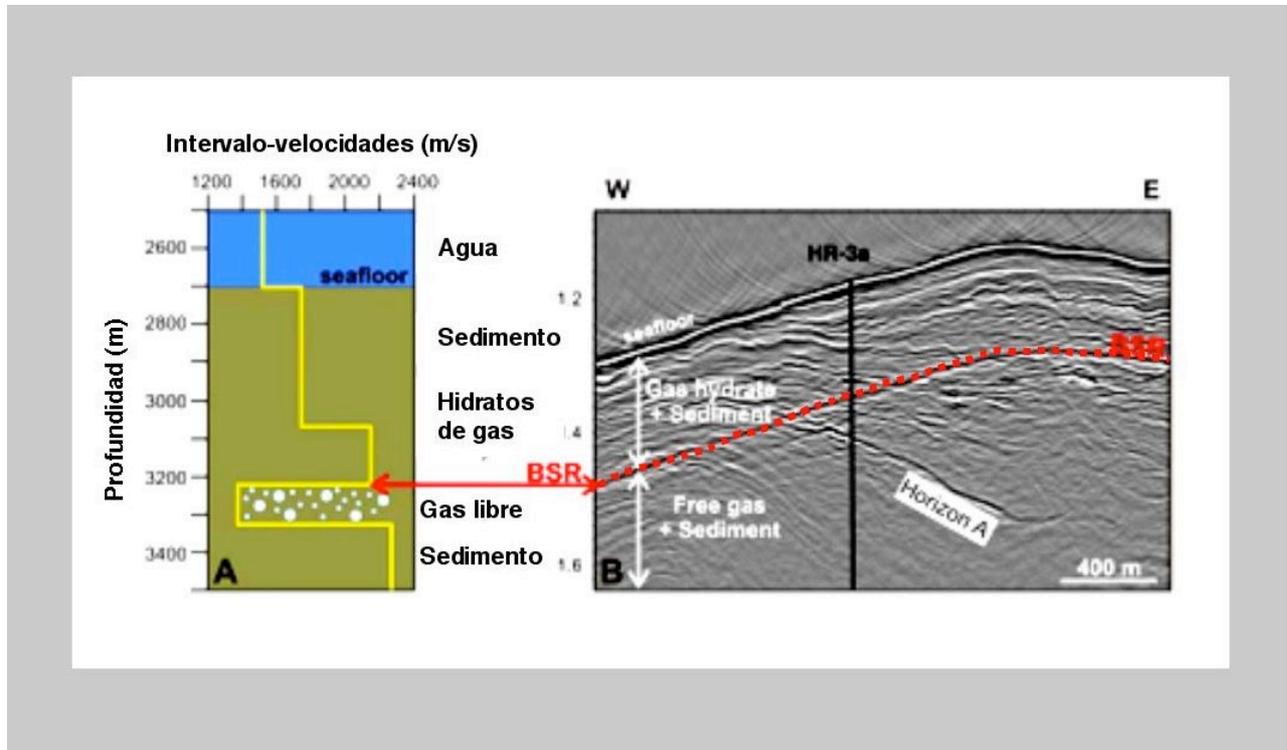


Figura 1.2.4. Localización de BSR en sustrato marino. A) Modelo de velocidades sísmicas dónde se observa el contraste de velocidades entre sedimentos ricos en hidratos de gas y sedimentos con gas libre, B) Perfil sísmico de la zona de Hydrate Ridge dónde se muestra el reflector BSR, el cuál indica la presencia de hidratos de gas por encima de la línea. La gran amplitud observada en los reflectores situados en la parte inferior a BSR se debe a la presencia de gas intersticial entre el sedimento (modificado de Piñero, 2009).

-b) **Indicadores microbiológicos:** La presencia de bacterias sulfato-reductoras en el sustrato marino indican la existencia de aportes el aporte de metano en el medio intersticial, y por tanto, la posible presencia de hidratos de gas.

-c) **Indicadores geoquímicos:** Los indicadores isotópicos (especialmente $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$) y químicos (cloruro en el agua intersticial, biomarcadores) en fases minerales y fluidos también has sido utilizados en la prospección de hidratos de gas en el fondo marino.

1.2.5. Estimaciones de los recursos mundiales de metano asociados a hidratos de gas.

Las estimaciones de la cantidad de metano en forma de hidratos de gas son todavía muy especulativas ya que no se conoce con exactitud la distribución general de los mismos.

Los valores estimados en la actualidad, a escala mundial, incluyendo las zonas de permafrost y los fondos oceánicos oscilan entre 2.1×10^{16} y 4×10^{16} m³ de gas metano (MacDonald, 1990; Kvenvolden y Claypool, 1988). De estas cantidades la mayor parte de los hidratos de gas se encuentra en los sedimentos del fondo marino.

En las primeras estimaciones, realizadas en los años 70-80, se consideraba que todo el sedimento situado en zonas profundas del océano estaba lleno de hidratos de gas y por este motivo se obtenían valores muy elevados (3×10^{18} m³) (Dobrynin et al., 1981). Pero es a partir del uso de nuevas técnicas de exploración y de conocerse la definición del campo de estabilidad de los hidratos de gas, que se constata que no en todas las zonas del fondo marino los hidratos son estables.

1.3. Volcanes de fango.

Cómo ya se comentó en la presentación de la Tesis Doctoral se ha producido en las últimas décadas un aumento en el interés relacionado con los volcanes de fango al haberse demostrado su relación con la presencia de hidrocarburos.

Inicialmente, el estudio de los volcanes de fango se limitaba a zonas emergidas o muy someras y se pensaba que tenían una distribución restringida (Jakubov et al., 1971; Ali-zade et al., 1984; Fernández Puga, 2004) pero a partir de los años 70, gracias a los avances en las técnicas de exploración sísmica y acústica y, en particular, al Sonar de Barrido Lateral, se pudieron descubrir volcanes de fango en el fondo marino a unas profundidades que oscilaban entre 500 y 5000 m (Dimitrov, 2002). En la actualidad, el número total estimado de volcanes de fango oscila entre 1000 y 100.000 (Milkov, 2000; Murton et al., 2003).

1.3.1. Distribución y formación de los Volcanes de Fango.

Se han localizado más de 900 volcanes de fango en tierra y más de 800 en el medio submarino coincidiendo, en la mayoría de los casos, con cinturones asociados a límites de placas o estructuras tectónicas recientes, estando más del 50 % situados en la parte activa del cinturón Alpino (figura 1.3.1a).

La distribución geográfica así como la formación de los volcanes de fango, están fuertemente controladas por aspectos geológicos, tectónicos, geoquímicos y hidrogeológicos. Estos aspectos han sido controvertidos durante los últimos años (Goubkin et al., 1938, Shnukov et al., 1971, Jakubov et al., 1971, Higgins et al., 1973, Hedberg, 1974, Barber et al, 1986, Rakhmanov, 1987)

habiéndose postulado recientemente (Milkov, 2000), cuatro tipos de factores que condicionan la presencia y distribución de los volcanes de fango:

Factores geológicos:

1. grandes acumulaciones de material terrígeno (de 8 a 22 km de espesor).
2. presencia de capas con comportamiento plástico situadas en profundidad.
3. acumulaciones de gas en profundidad.

Factores tectónicos:

1. procesos de subsidencia rápidos, debidos a la gran tasa de acumulación de sedimentos.
2. presencia de diapiros o anticlinales.
3. presencia de fallas.
4. actividad sísmica.
5. procesos isostáticos.

Factores geoquímicos:

1. generación de petróleo en profundidad.
2. deshidratación de minerales arcillosos.

Factores hidrogeológicos:

1. circulación de fluidos a través de fracturas.

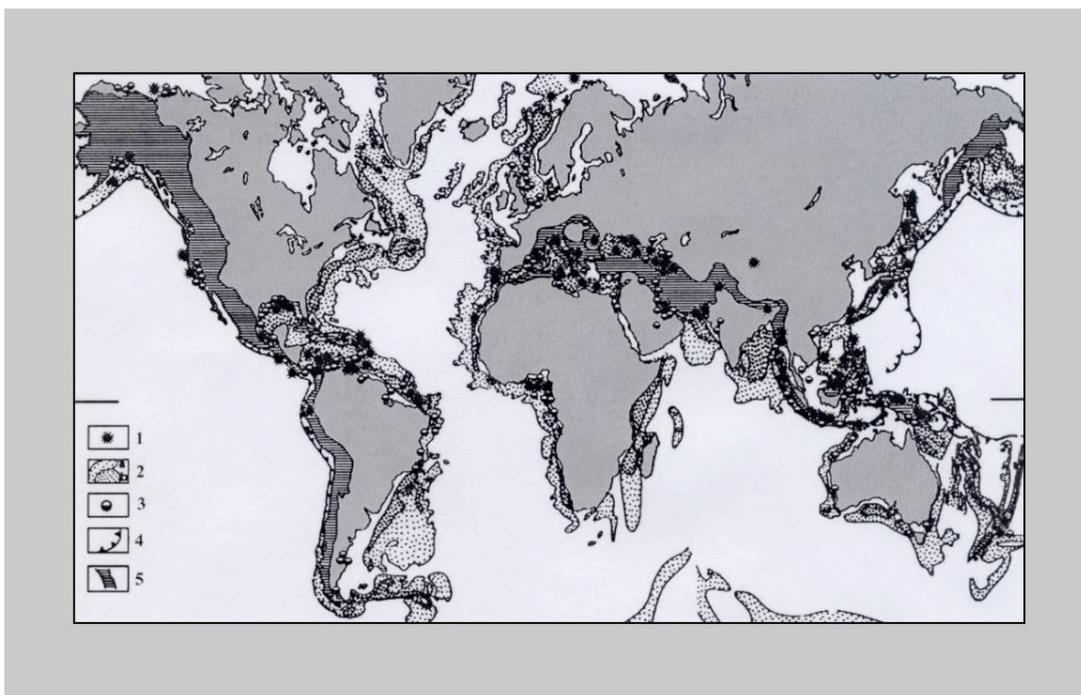


Figura 1.3.1a. Distribución geográfica de los volcanes de fango. 1. Volcanes de fango aislados, y cinturones de volcanes de fango, 2. Zonas con grandes tasas de sedimentación (Boua et al, 1984),

3. Algunas de las zonas de máxima producción petrolífera, 4. Zonas de subducción, 5. Zonas de tectónica compresiva (Dimitrov, 2002).

En algunas zonas se ha comprobado, que la formación de volcanes de fango está relacionada con la conjunción de varios de los aspectos anteriormente mencionados. Principalmente, existen dos situaciones que favorecen su formación: 1) Grandes tasas de acumulación en márgenes continentales pasivos y en zonas abisales y, 2) Actividad tectónica compresiva en márgenes continentales activos. Los demás factores mencionados están relacionados con las dos situaciones anteriores.

Durante estos últimos años, se han formulado varias hipótesis para la formación de los volcanes de fango: 1) destrucción de grandes acumulaciones de gas situadas en profundidad (Shnukov et al. 1971), 2) Perforación de la superficie por diapiros (Higgins et al, 1973), 3) Ascensión de fango fluidificado a través de fracturas (Rakhmanov, 1987) y, 4) Descomposición de hidratos de gas (Reed et al., 1990). No obstante, dos mecanismos de formación son los que han tomado mayor relevancia en los últimos años:

-su formación directamente encima de la perforación del fondo marino causada por un cuerpo diapírico. El volcán se produce por la migración vertical de fluido en el entorno del cuerpo del diapiro (caso B, figura 1.3.1b). Este sería el caso de los volcanes Gelendzhik, Maidstone y Moscow, que se encuentran en el Mar Mediterráneo (Ivanov et al., 1996). Este proceso depende de la cantidad de fluido que migra a través del diapiro y del grado de consolidación del material que lo forma.

- su formación causada por la ascensión de material fluidificado a través de fallas y fracturas (caso D1 y D2, figura 1.3.1b). Este proceso es el más común. En este caso los volcanes pueden estar conectados con diapiros (caso D1, figura 1.3.1b), como sucede en el Golfo de México (Prior et al., 1989) y en el Mar Negro (Woodside et al., 1997). En algunos casos, la filtración de fluido se produce antes que la formación del volcán de fango (caso C, figura 1.3.1b).

La relación de los volcanes de fango con las estructuras diapíricas ha sido muy controvertida (Brown, 1990). Inicialmente, se consideraba que todas las estructuras que cortan secuencias sedimentarias eran diapiros (O' Brien, 1968) aunque, estrictamente hablando, los diapiros son estructuras que surgen en profundidad por inversión de densidades, tienen un tamaño considerable y se pueden distinguir perfectamente en los perfiles sísmicos, al contrario de las estructuras que se forman por circulación de material a través de fracturas debido a procesos de sobrepresión. Estas últimas estructuras son las que forman los volcanes de fango en superficie. Actualmente se cree que todos los volcanes de fango están relacionados con diapiros, pero no a la inversa.

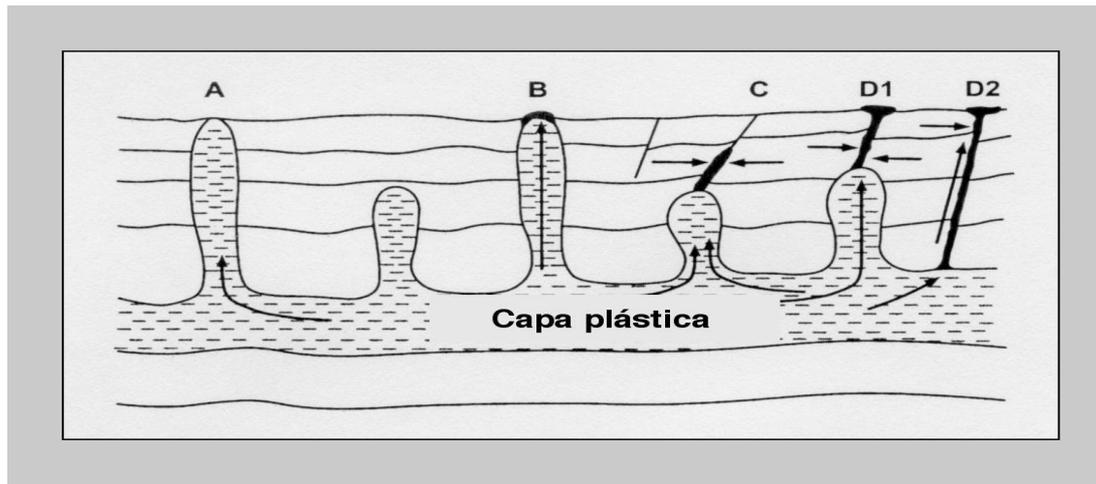


Figura 1.3.1b. Esquema que muestra los dos mecanismos de formación de los volcanes de fango submarino. A) Perforación del fondo marino por un diapiro. B) Volcán de fango formado en la parte superior del diapir, C) Filtración de fluido en el fondo marino, D1 y D2) Volcanes de fango formados por la migración de fluidos a través de fracturas (Milkov, 2003).

1.3.2. Morfología de los volcanes de fango.

La mayor parte de los volcanes de fango tienen forma cónica con diámetros que pueden oscilar entre unos 500 m y 3-4 Km en la base del edificio. La altura de los conos puede alcanzar alturas de 500 m. La forma y tamaño de los volcanes de fango dependen directamente del grado de movilización de fluidos y materiales del subsuelo. En muchos casos, alrededor de los edificios volcánicos, aparecen depresiones circulares que se han asociado a procesos de subsidencia por compensación (Wiedicke et al. 2001) (ver apartado 1.1.2).

El material expulsado a través de los volcanes de fango es una brecha fangosa que suele estar compuesta por una matriz de fango, que forma el 99% del volumen total de material expulsado. Dentro de la matriz se pueden encontrar cantos en suspensión, con tamaños variables (mm a m), y que pueden proceder de diferentes horizontes estratigráficos. La extrusión de esta brecha se produce a través del canal central (figura 1.3.2). El material expulsado se desplaza en forma de coladas que pueden llegar a alcanzar distancias de centenares de metros e incluso kilómetros (Jakubov et al., 1971).

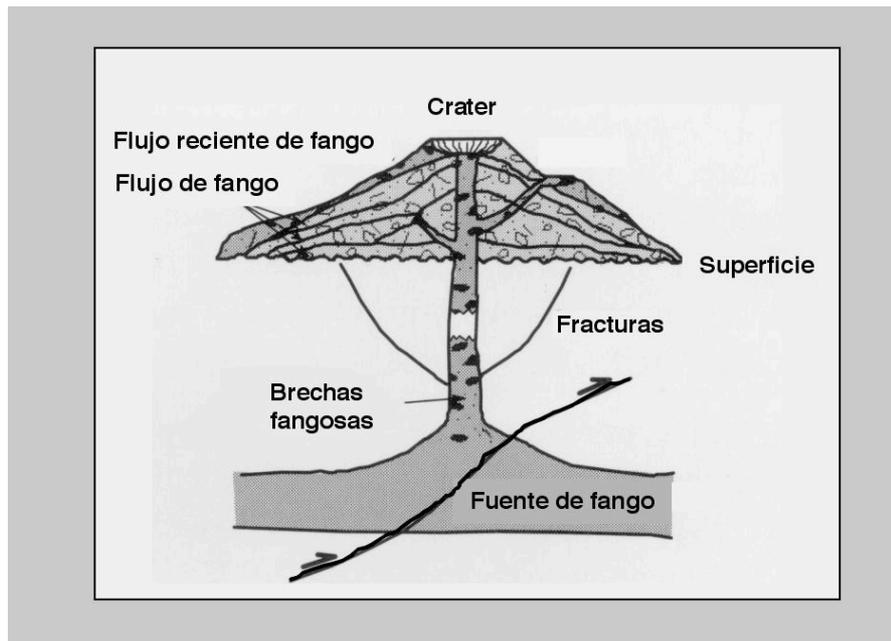


Figura 1.3.2. Estructura básica y principales elementos de un volcán de fango (Zitter, 2004).

1.3.3. Volcanes de fango en el Golfo de Cádiz.

El primer volcán de fango del Golfo de Cádiz fue descubierto en el año 1999 (Gardner, 2000, 2001) y, desde esa fecha, se han descubierto más de 30 volcanes de fango, especialmente durante estos últimos años (Pinheiro et al, 2003; Somoza et al., 2003).

Dentro del Golfo de Cádiz se pueden distinguir varias zonas o campos de volcanes de fango y montículos de fango que serán descritas de forma más detallada en el capítulo 3. En esta tesis se estudiarán muestras de carbonatos obtenidos en el campo de volcanes Diasom, donde se analizarán concreciones carbonáticas de los montículos de fango Ibérico, Cornide y Arcos (figura 3, capítulo 3). También se analizarán costras y brechas de Bosta situadas en el campo de volcanes de fango Tasyo y, por último se analizarán costras del Escarpe Pen Duick situadas en el Complejo de Volcanes de fango El Arraiche (SE del Golfo de Cádiz).

1.4. Carbonatos autigénicos asociados a la circulación de metano pertenecientes al registro fósil y de formación reciente. Principales características.

Se han identificado carbonatos asociados a la circulación de metano e hidrocarburos desde el Devónico medio hasta la actualidad (Peckmann et al., 1999, 2001) siendo su distribución bastante amplia. Se han encontrado en zonas diversas aunque concentradas en:

-márgenes continentales activos:

- Margen de Costa Rica (Han et al., 2004)
- Margen de Cascadia (Oregón) (Kulm et al., 1986; Greinert et al., 2001).
- Barbados (Brown y Westbrook, 1988)

-márgenes continentales pasivos:

- Mar Mediterráneo (Gontharet et al., 2007).
- Golfo de México (Formolo et al., 2004)
- Mar Negro (Mazzini et al., 2004).

La caracterización de los carbonatos asociados a volcanes de fango recientes nos está permitiendo identificar este tipo de depósitos en el registro fósil (tabla 1.4a). Una de las principales dificultades que presenta su identificación en sedimentos antiguos es la mala preservación de las características superficiales del fondo marino, como pockmarks y volcanes de fango (ver apartado 1.1.2) dentro del sedimento (Cavagna et al, 1999). Por este motivo la mayoría de autores usan la presencia de fauna quimiosintética (ver figura 1.1.2, foto C) como el mejor indicador en la identificación de depósitos fósiles asociados a la circulación de hidrocarburos y metano (Campbell y Bottjer, 1993; Shapiro y Fricke, 2002). Cavagna et al., (1999), señala otros factores de identificación:

- depósitos con una extensión lateral limitada dentro del registro sedimentario.
- presencia de sistemas irregulares de fracturas y cavidades.
- presencia de cemento intergranular y porosidad rellena por diferentes minerales (calcita, aragonito, barita y piritita).
- valores muy bajos de $\delta^{13}\text{C}$ (en algunos casos inferiores a -50 ‰ V-PDB).
- presencia de fábricas microbianas como estromatolitos, trombolitos, costras laminadas y texturas aglutinadas de peloides (Cavagna et al., 1999; Campbell et al., 2002, Campbell, 2006; Greinert et al., 2002; Peckmann y Thiel, 2004; Shapiro, 2004).
- presencia de biomarcadores característicos, como por ejemplo isoprenoides y hopanoides (Thiel et al., 1999; Burhan et al., 2002; Peckmann et al., 2002; Peckmann et al., 2004, Peckmann y Thiel, 2004).

Localización	Edad	Evidencias	Bibliografía
Monteferrato (NW Italia)	Mioceno	carbonatos aislados, aragonito fibroso, fauna quimiosintética	Clari et al., 1994; Cavagna et al., 1999
Barbados	Mioceno	fauna quimiosintética	Gill et al., 2005,
Colorado	Cretácico Superior	fauna quimiosintética, valores de $\delta^{13}\text{C}$ muy bajos	Kaufmann et al., 1986; Shapiro y Fricke., 2002
Varna (NE Bulgaria)	Eoceno Inferior	"chimeneas carbonatadas"	De Boever et al., 2006
Isla Alexander (Ártico)	Jurásico Superior	costras carbonáticas y fauna quimiosintética	Kelly et al., 1995
Apeninos (Italia)	Mioceno Medio	carbonatos aislados, aragonito fibroso, fauna quimiosintética	Terzi et al., 1994; Conti et al., 2004

Tabla 1.4a. Sumario de algunos de los registros fósiles asociados a la circulación de hidrocarburos y metano. Se muestra los criterios utilizados para su identificación.

Los carbonatos autigénicos formados recientemente, presentan las siguientes características:

-los principales minerales que los forman son: calcita con bajo contenido en magnesio (LMC), calcita con alto contenido en magnesio (HMC), aragonito y dolomita. Como minerales accesorios se han identificado barita, pirita, goethita y como minerales terrígenos (cuarzo, feldspatos..)

-el rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ varía entre - 60 ‰ V-PDB y +27 ‰ V-PDB (tabla 1.4b) evidenciando diferentes fuentes de metano (termogénico y biogénico) y diferentes procesos asociados a la formación de los carbonatos como la sulfato reducción bacteriana, oxidación anaeróbica de metano, metanogénesis y oxidación de materia orgánica (Han et al., 2004; Greinert et al., 2001; Gontharet et al., 2007; Formolo et al., 2004; Hovland et al., 2004; Mazzini et al., 2004; Mazzini et al., 2006; Teichert et al., 2005).

-el valor de $\delta^{18}\text{O}$ oscila entre - 1 ‰ V-PDB y + 15 ‰ V-PDB (tabla 1.4b) reflejando la influencia de diferentes fluidos parentales en la formación de estos carbonatos. Algunos autores han sugerido que valores muy enriquecidos en ^{18}O indican la presencia de fluidos asociados a la desestabilización de hidratos de gas (Naehr et al., 2007, Aloisi et al., 2000).

Localización	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	Origen Carbonatos	Bibliografía
Margen de Costa Rica	-53 a -11	+4 a +8	metano termogénico metano biogénico	Han et al., 2004
Margen de Cascadia (Oregón)	-54.4 a +26.3	+3.0 a +14.9	oxidación anaeróbica de metano, metanogénesis	Greinert et al., 2001
Deep Sea fan Nilo (Mar Mediterráneo)	-42.1 a +3.1	-0.7 a +4.2	oxidación anaeróbica de metano	Gontharet et al. 2007
Golfo de México	-36.8 a -3.7	+3.4 a +4.4	oxidación anaeróbica de metano, sulfato-reducción bacteriana	Canet et al., 2006
Mar del Norte	-60.3 a -52.2	+1.9 a +4.7	oxidación anaeróbica de metano, mezcla de metano termogénico/biogénico	Hovland et al., 1987
Mar Negro	-46.5 a -8.5	-0.2 a +2.1	oxidación anaeróbica de metano, oxidación materia orgánica	Mazzini et al., 2004
Mar de Noruega	-52.1 a -49.4	+5.2 a +6.4	oxidación anaeróbica de metano	Mazzini et al., 2006

Tabla 1.4b. Ejemplos de depósitos recientes asociados a la circulación de hidrocarburos y metano. Se incluyen los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ así como los procesos bioquímicos implicados en la formación de los carbonatos.