

Precipitação de carbonatos autigénicos no vulcão de lama serpentinizada Yinazao

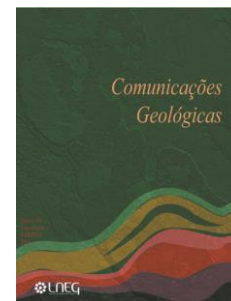
Authigenic carbonate precipitation at the Yinazao serpentinite mud volcano

M. Freitas^{1*}, V. H. Magalhães^{1,2}, M. R. Azevedo³, L. Pinheiro^{3,4}, E. Salgueiro^{1,5}, F. Abrantes^{1,5}

Recebido em 27/10/2019 / Aceite em 28/12/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: O vulcão de lama serpentinizada Yinazao, localizado no ante-país das Marianas, foi amostrado durante a Expedição 366 do Programa IODP. Verificou-se a ocorrência de aragonite e calcite, predominantemente nos primeiros metros da coluna sedimentar, onde a oxidação e a circulação de água do mar mais se fazem sentir. Os resultados deste trabalho demonstram que, contrariamente aos carbonatos que se formam no Golfo de Cádiz, que resultam da oxidação anaeróbica de metano, a precipitação dos carbonatos autigénicos de Yinazao resulta da reação entre a água do mar e os fluidos que ascendem ao longo do vulcão de lama e que sofreram a influência de processos de serpentização, que lhes confere elevada alcalinidade e enriquecimento em Ca e Sr.

Palavras-chave: Vulcão de lama serpentinizada, carbonatos autigénicos, ante-país das Marianas, IODP – Expedição 366.

Abstract: The Yinazao serpentinite mud volcano, located at the Marianas forearc, was sampled during the IODP Exp. 366. Authigenic aragonite and calcite were found predominantly within the top meters of the cores where both oxidation and seawater circulation in the sedimentary column are higher. The aims of this work are to understand the processes involved in the formation of these authigenic carbonates within the Yinazao serpentinite mud volcano, infer the major carbon source and compare these processes with those responsible for the precipitation of the carbonates that are methane-derived and occur on sedimentary mud volcanoes and pockmarks at Gulf of Cadiz. At the Yinazao serpentinite mud volcano, the results indicate that the major carbon source for carbonate formation is not methane, but seawater. The precipitation of these authigenic carbonates can be the result of the reaction between the seawater-sourced fluids with serpentization sourced fluids, highly alkaline and enriched in Ca and Sr, ascending at the Yinazao mud volcano.

Keywords: Serpentinite mud volcano, authigenic carbonates, Marianas forearc, IODP 366 Expedition.

1. Introdução

Na zona entre a fossa das Marianas e as ilhas do arco vulcânico das Marianas, ocorrem enormes vulcões de lama, que providenciam uma janela direta para a zona de subducção e para o limite entre as duas placas tectónicas (Placa do Pacífico que subducta sob a Placa Filipina) que têm estado a colidir há mais de 50 milhões de anos (Fryer, 2012). Estes vulcões de lama serpentinizada situam-se na metade exterior de uma faixa com 200 km de extensão, entre a fossa das Marianas e as ilhas vulcânicas do arco ativo das Marianas e constituem um sistema ímpar, não só do ponto de vista geológico, como também do ponto de vista biológico. Tratam-se de locais de migração e de escape de fluidos de pH alcalino, podendo alcançar valores superiores a 12 e que albergam comunidades únicas compostas por organismos capazes de prosperar neste tipo de ambientes (Chadwick e Fryer, 2016). Estes fluidos são provenientes da placa descendente (placa do Pacífico) e produzem uma série de reações de hidratação do ante-país da placa das Filipinas. As reações de hidratação subsequentes promovem a formação de brechas de lama serpentinizada (compostas por clastos de fragmentos de rocha de litologias variadas) que, juntamente com as fases líquidas e/ou gasosas, utilizam falhas e fraturas para migrar até ao fundo oceânico. Aqui, a sua acumulação, ao longo do tempo, dá origem a montes submarinos de forma cónica – os vulcões de lama serpentinizada das Marianas.

Durante a expedição 366 do programa IODP (International Ocean Discovery Program) foram amostrados três vulcões de lama serpentinizada, localizados a diferentes distâncias da fossa das Marianas. Dos três vulcões de lama perfurados na expedição, o Yinazao é o que está situado mais perto da fossa, a cerca de 55 km, encontrando-se a placa subductada a cerca de 13 km abaixo do seu cume (Fryer *et al.*, 2018a). Neste vulcão de lama foram recolhidas amostras do flanco e do cume: Sites U1491 e U1492, respetivamente (Fig. 1). O topo destes *cores* é composto por sedimentos pelágicos com materiais clásticos, que se sobrepõem a brechas de lama serpentiniticas de cor amarela-alaranjada, tipicamente oxidadas pela água do mar (Fryer *et al.*, 2018b). Por baixo desta camada, a composição dos *cores* passa, gradualmente, para brechas de lama serpentiniticas não oxidadas (Fryer *et al.*, 2018b).

Este trabalho foca-se nos minerais autigénicos carbonatados que ocorrem nos sedimentos do topo do vulcão de lama (Fig. 2), e nos processos que promovem a sua precipitação.

¹ Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), Av. Alfredo Magalhães Ramalho, 6, 1495-165 Algés, Portugal.

² Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande Edifício C1, Piso 1, 1749-016 Lisboa, Portugal.

³ Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

⁴ Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM); Universidade de Aveiro Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

⁵ Centro de Ciências do Mar (CCMAR), Universidade do Algarve; Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal.

*Autor correspondente/Corresponding author: mafalda.freitas@ipma.pt

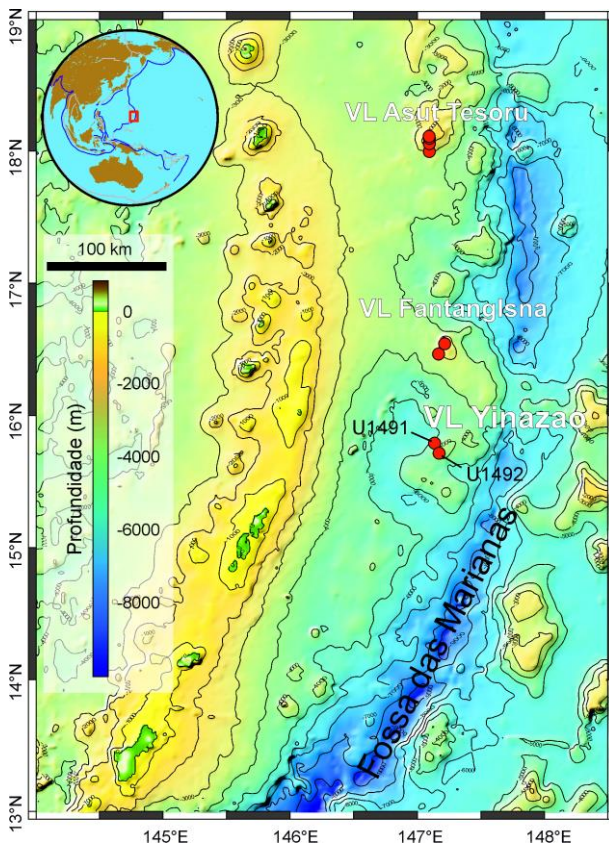


Figura 1. Localização geográfica dos furos U1491 e U1492 no Vulcão de Lama Serpentinizada Yinazao (Fryer *et al.*, 2018a).

Figure 1. Geographic location of Sites U1491 and U1492 at Yinazao Serpentinite Mud Volcano (Fryer *et al.*, 2018a).

2. Metodologia

134 amostras provenientes do vulcão Yinazao, recolhidas durante a IODP Exp 366, nos sites U1491 (U1491A, U1491B, U1491C) e U1492 (U1492A e U1492B) foram analisadas para este trabalho. As amostras foram observadas e descritas à lupa binocular. A mineralogia e abundância relativa das diferentes fases carbonatas foram determinadas por difração de raios-X (XRD) no Laboratório de Raios-X do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, usando-se radiação CuK α (1,5405 Å de comprimento de onda), varrimento de 5° a 70° 2 θ , a 0,02 °/s. A identificação da mineralogia presente e sua determinação semi-quantitativa foi efetuada com o auxílio do *software* MacDiff®, em particular as proporções dos principais minerais carbonatados: aragonite (3,40 Å) e calcite (< 8 mol% MgCO $_3$, 3,036 a 3,012 Å). A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi determinada no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA). O tratamento químico e analítico das amostras está descrito em detalhe em Freitas (2018). A reprodutibilidade deste método, baseada em padrões repetidos, é superior a 0,000060.

Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram realizadas no laboratório de geoquímica isotópica do MARUM, Universidade de Bremen, Alemanha. Isótopos estáveis de carbono e de oxigénio foram medidos após reação das amostras com ácido fosfórico 100% a 90°C. O espectrómetro de massa utilizado foi um VGPRISM calibrado com os padrões: NBS19, NBS 18 e NBS 20. Os resultados são apresentados na notação convencional (δ ‰) com referência a VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite). A reprodutibilidade analítica deste método, baseada em padrões repetidos, é maior que $\pm 0,1\%$ tanto para o carbono como para o oxigénio.

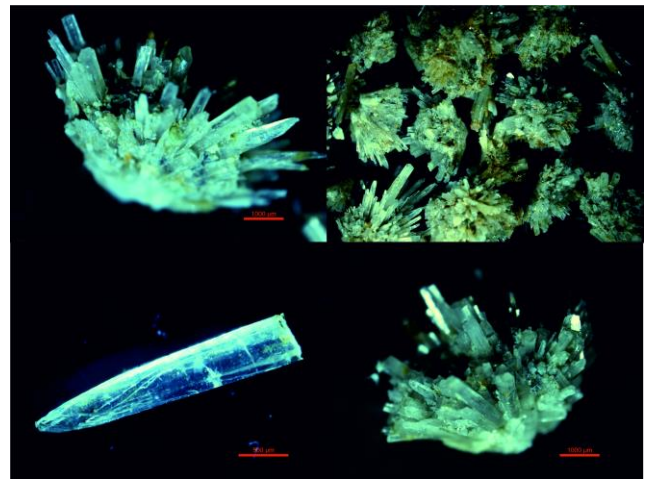


Figura 2. Fotografias dos minerais carbonatados encontrados nos sedimentos do Vulcão de Lama Serpentinizada Yinazao.

Figure 2. Photographs of the carbonated minerals found on the sediments from Yinazao Serpentinite Mud Volcano.

3. Resultados

A mineralogia identificada nos sedimentos dos sites U1491 e U1492 (Fig. 3) indica uma concordância com a litologia descrita durante a Expedição 366 (Fryer *et al.*, 2018b, c). O furo U1491A, dada a pouca profundidade amostrada (1,3 metros), corresponde a sedimentos predominantemente pelágicos, compostos por lama argilosa (ilite, caulinite e esmectite) com alguns minerais não pelágicos provenientes da zona de subdução (ex. anortóclase). No furo U1491B (Fig. 3), ocorrem predominantemente minerais serpentíníficos, como a lizardite, e minerais carbonatados (calcite e aragonite) que se repetem no furo U1491C (Fig. 3), sendo possível observar que o grau de serpentinação vai aumentando à medida que a profundidade das amostras aumenta ao longo do *core*. Nos furos U1491B e U1492 (Fig. 3), os sedimentos da brecha de lama apresentam um claro predomínio de minerais serpentíníficos (lizardite.) As camadas mais superficiais do furo U1491B apresentam minerais de albite e de quartzo, e nas camadas mais profundas é possível encontrar olivina, também presente no furo U1491C. Neste site (U1491), tanto na identificação mineralógica por XRD como na cromatografia iónica (fase precedente à análise isotópica de Sr), foi detetada a presença de óxidos (magnetite e hematite) em algumas amostras, o que pode indicar diferentes condições de oxidação. As amostras colhidas no site U1492 (Fig. 3) indicam um grau de serpentinação mais elevado, sendo caracterizadas por lamas serpentíníficas com raros clastos de composição mantélica (olivina e forsterite) menos serpentinizados. O conteúdo em carbonatos é bastante variável nos diferentes furos, tanto em mineralogia como em abundância relativa dos diferentes minerais carbonatados. A análise mineralógica por XRD permitiu identificar 3 tipos de amostras: amostras em que a fase carbonatada é composta por aragonite; amostras em que a fase carbonatada consiste em calcite; e amostras em que ocorre uma mistura de aragonite e calcite (Fig. 2). Nas amostras provenientes do flanco do vulcão de lama, a fase carbonatada predominante é a calcite, apesar de surgir em menor quantidade quando comparada com outras mineralogias encontradas: anortóclase, caulinite, esmectite, magnetite e ilite. Em amostras de camadas mais profundas do mesmo furo (U1491), para além da fase carbonatada da calcite, ocorre, em simultâneo a fase da mistura de aragonite e calcite, assim como outras mineralogias não autógenas como albite e quartzo. Geralmente, nas amostras onde ocorre aragonite em simultâneo com calcite, ocorre

também, a associação de lizardite com foresterite. O site U1492, localizado no cume do vulcão de lama, é o que apresenta maior quantidade de carbonatos, verificando-se a ocorrência de aragonite e da mistura de aragonite e calcite. Juntamente com estas fases carbonatadas, ocorrem, também lizardite, foresterite e ilite. A ocorrência de minerais autigênicos carbonatados é, portanto, mais importante nos sedimentos do topo do vulcão de lama e na zona de sedimentos oxidados (Fig. 3).

Os valores dos isótopos estáveis da fração carbonatada, em termos de carbono, variam entre -1,17 e 3,20‰ VPDB (Fig. 4). Os isótopos mais pesados correspondem aos carbonatos provenientes do flanco do vulcão de lama e os isótopos mais leves correspondem aos carbonatos provenientes do cume do vulcão de lama. As assinaturas isotópicas de oxigênio variam entre 0,51 e 5,52‰ VPDB (Fig. 4), correspondendo as mais pesadas aos carbonatos provenientes do cume do vulcão de lama. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos carbonatados variam entre 0,708791 no furo U1491B e 0,706259 no furo U1492B (Fig. 5). O primeiro é um valor mais próximo do valor aceite para a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar, 0,7092 (Paytan *et al.*, 1993) enquanto o segundo valor está mais próximo da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos fluidos oriundos da zona de subducção, ~0,705 (Albers *et al.*, 2018). Consequentemente, verifica-se que a razão isotópica vai diminuindo, progressivamente, do furo U1491B para o furo U1492B.

4. Discussão

Os carbonatos autigênicos derivados de metano (“methane-derived authigenic carbonates” - MDAC) que ocorrem associados aos vulcões de lama do Golfo de Cádiz (Magalhães, 2007) ocorrem em dois grupos mineralógicos/litológicos distintos: um composto

predominantemente por dolomite autigênica e calciterica em Mge outro dominado por aragonite autigênica. Dois grupos litológicos que refletem uma formação de características geoquímicas distintas (Magalhães *et al.*, 2012). As amostras dominadas por aragonite representam a precipitação autigênica de carbonatos na interface entre a camada sedimentar e a água do mar, ou perto desta, num ambiente alcalino, resultante da oxidação anaeróbia de fluidos ricos em metano provenientes de zonas mais profundas da coluna sedimentar. O modelo de formação destes carbonatos está bem definido: estes carbonatos resultam da oxidação anaeróbia do metano (OAM) por redução do sulfato na zona de transição entre a zona sulfato redutora e metanogênica. Nesta zona, a oxidação anaeróbia do metano por redução do sulfato é mais intensa e provoca o aumento de alcalinidade nas águas intersticiais, promovendo a precipitação dos carbonatos autigênicos. Os fluidos envolvidos correspondem à água do mar, que fornece o sulfato, e os fluidos do vulcão de lama, que facultam o metano. No que respeita à aragonite, o ambiente típico de precipitação corresponde a um ambiente de maior ventilação, com maior influência da água do mar e, por isso, mais rico em sulfato. As amostras dominadas por dolomite resultam da cimentação ao longo de condutas dentro da coluna sedimentar, com uma ventilação mais reduzida pela água do mar. Neste ambiente, as concentrações de sulfato serão mais reduzidas e, por isso, o aumento de alcalinidade induzido pela OAM promove a precipitação de dolomite. Os carbonatos autigênicos dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ característicos de OAM, muito negativos (-56,2‰ VPDB), indicando, claramente, o metano como a fonte principal de carbono. Os valores isotópicos de oxigênio variam entre 0,8 a 6,8‰ VPDB (Magalhães, 2007).

As amostras de carbonatos autigênicos do vulcão de lama

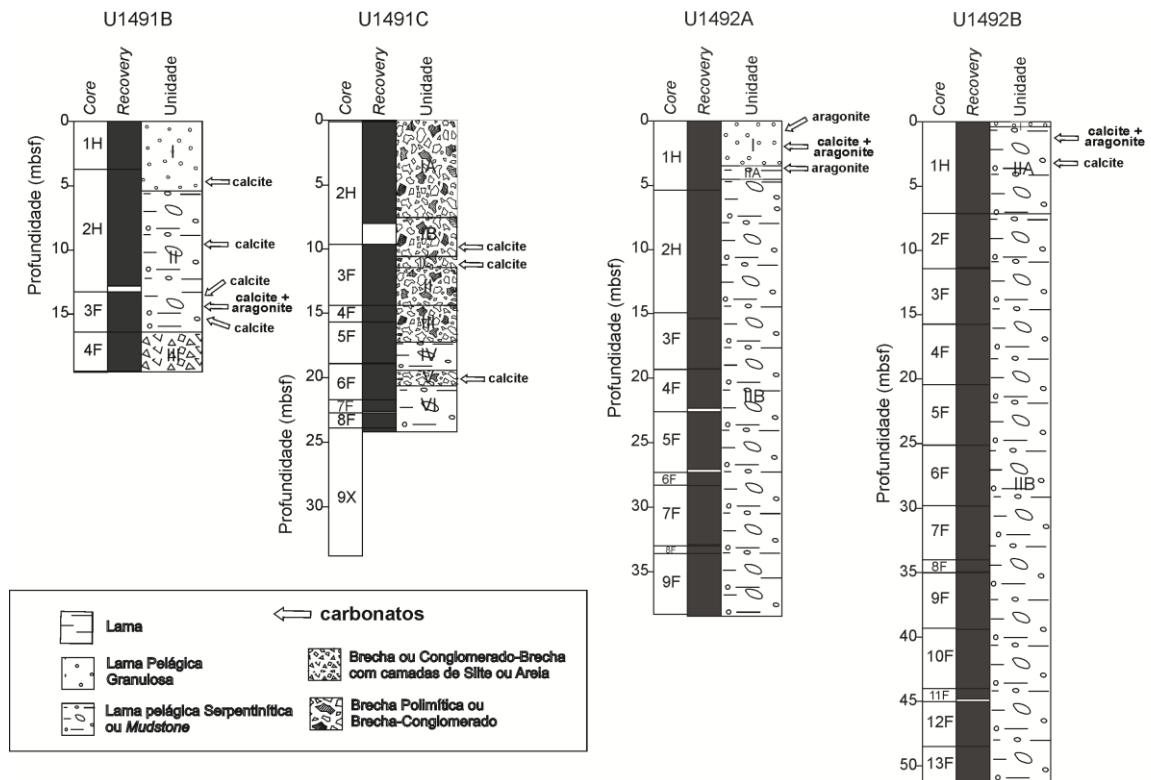


Figura 3. Logs de cores dos furos U1491 e U1492 e distribuição das fases carbonatadas encontradas (logs de cores alterados de Fryer *et al.*, 2018a).

Figure 3. Core logs from sites U1491 and U1492 and distribution of the carbonated phases found along the cores (core logs modified from Fryer *et al.*, 2018a).

serpentinizada Yinazao apresentam dois grupos principais de carbonatos. A aragonite ocorre sob a forma de agulhas isoladas e/ou sob a forma de nódulos ou concreções, cujo tamanho varia entre 1-2 milímetros e 5-6 centímetros. A calcite ocorre sob a forma de romboedros individuais, agregados de romboedros ou agulhas isoladas que podem chegar aos 3 cm. A calcite e a aragonite autigênicas do vulcão de lama serpentinizada Yinazao têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ bastante constantes, variando entre -1,2 e 3,2‰ VPDB. Estes valores indicam uma fonte de carbono que, claramente, não corresponde ao metano. Estes valores são indicadores de uma fonte de carbono que provavelmente correspondente à água do mar. Ou seja, enquanto os carbonatos autigênicos do vulcão de lama serpentinizada Yinazao têm uma fonte de carbono de origem superficial, resultante da mistura da água do mar com os fluidos intersticiais, nos carbonatos autigênicos dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz, a fonte de carbono é o metano, proveniente de fluidos com origem a grande profundidade na bacia sedimentar (metano biogénico, termogénico ou mistura de ambos). No que diz respeito aos isótopos de oxigénio, os diferentes carbonatos autigênicos (dolomite, calcite e aragonite) dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz apresentam uma maior variabilidade que é, na sua maioria, controlada pelos processos de fracionamento isotópico associados à formação e dissociação de hidratos de gás e não resultantes de diferentes fontes de fluidos (Magalhães *et al.*, 2019). No vulcão de lama Yinazao, as diferentes fases autigênicas apresentam composições isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ indicadoras de temperatura de formação e/ou fluidos intersticiais característicos das diferentes mineralogias. As amostras dominadas por aragonite apresentam valores de oxigénio muito constantes, entre 4,9 e 5,5‰ VPDB, enquanto as amostras dominadas por calcite apresentam valores mais variáveis e mais próximos de 0‰ VPDB, entre 0,5 e 1,9‰ VPDB. Em média, a diferença entre estas duas fases carbonatadas é de cerca de 4%

VPDB. Considerando a equação de fracionamento de Kim e O'Neil (1997) para a calcite e a equação de fracionamento de Bohm *et al.* (2000) para a aragonite, a diferença expectável da composição isotópica média da calcite e da aragonite, precipitadas nas mesmas condições e pelos mesmos fluidos intersticiais, seria de 1,4‰ VPDB. A maior variabilidade por nós observada deverá refletir, pelo menos em parte, um fracionamento distinto dos isótopos de oxigénio, aquando da precipitação de cada fase mineralógica. A aragonite e a calcite autigênicas terão sido formadas a partir de fluidos intersticiais ligeiramente diferentes e/ou a diferentes temperaturas. Se assumirmos uma gama de temperaturas entre 4 e 7°C, a calcite teria sido formada a partir de fluidos intersticiais com composições a variar entre -1 e 0‰ VPDB, tendo como base a equação de Kim e O'Neil (1997). Considerando esta mesma gama de temperaturas, a aragonite teria de ter sido formada a partir de fluidos intersticiais mais pesados (2,0 a 2,5‰ VPDB). No entanto, há a possibilidade de estas diferenças refletirem distintas temperaturas de formação e/ou diferentes composições dos fluidos intersticiais. Estas diferenças podem, também, ser o resultado de distintos enquadramentos no vulcão de lama: flanco e cume.

As razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos carbonatos de Yinazao (Fig. 5) demonstram que, as amostras provenientes do flanco do vulcão de lama, dominadas por calcite, têm uma razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais próxima da aceite para a água do mar, 0,7092 (Paytan *et al.*, 1993), revelando uma maior influência da água do mar na sua formação. Os carbonatos provenientes do cume do vulcão de lama, dominados por aragonite, por terem uma da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais próxima dos fluidos resultantes da subdução, $\sim 0,705$ (Albers *et al.*, 2018), sugerem uma maior influência de fluidos que são altamente influenciados pelos processos de serpentinização e que são expelidos preferencialmente no centro do vulcão de lama.

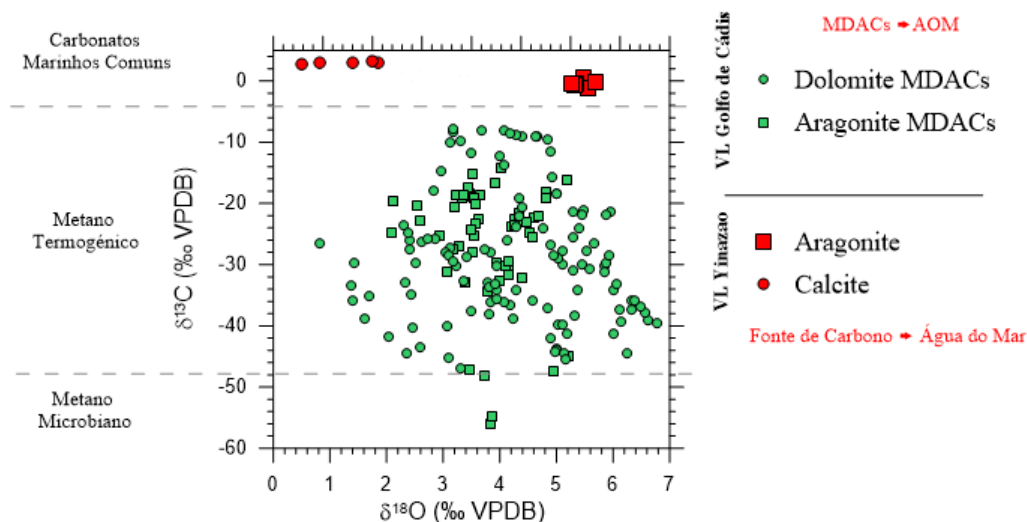


Figura 4. Composições isotópicas de carbono e oxigénio dos carbonatos autigênicos do Vulcão de Lama Yinazao e dos Vulcões de Lama do Golfo de Cádiz (Dados de Cádiz: Magalhães *et al.*, 2012).

Figure 4. Carbon and Oxygen isotopic composition of the Yinazao authigenic carbonates and of the Golf of Cadiz mud volcanoes authigenic carbonates (Data from Cadiz: Magalhães *et al.*, 2012).

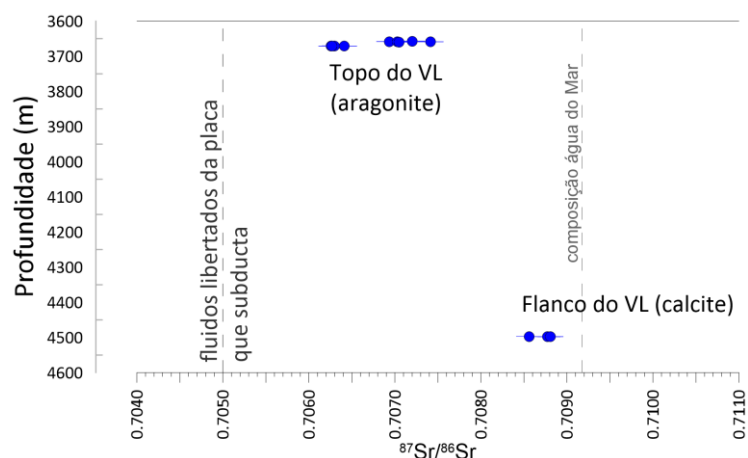


Figura 5. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras com carbonatos do Vulcão de Lama Yinazao (VL). A tracejado encontram-se os valores de referência das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos fluidos libertados da placa subductada (Albers *et al.*, 2018) e da água do mar (Paytan *et al.*, 1993).

Figure 5. Isotopic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from the Yinazao Mud Volcano (VL) carbonated samples. The dashed lines are representing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for the fluids released from the subducting slab (Albers *et al.*, 2018) and for seawater (Paytan *et al.*, 1993).

O vulcão de lama Yinazao encontra-se localizado numa posição proximal relativamente à fossa das Marianas e, por isso, os fluidos que dele são expelidos são provenientes de uma área pouco profunda do canal de subducção da zona de subducção correspondente a temperaturas de cerca de 80 °C (Fryer, 2012). Estes fluidos que resultam, essencialmente, da compactação de sedimentos e dos processos de serpentinização, são fortemente enriquecidos em Ca e Sr e caracterizados por um pH muito alto (alcalino) (Fryer, 2012).

Em resumo, a composição isotópica dos carbonatos autigénicos do vulcão de lama Yinazao, em termos de carbono, corresponde a valores muito próximos de 0, indicando a água do mar como fonte de carbono. São, portanto, muito distintos da composição isotópica dos carbonatos do Golfo de Cádiz, cujos valores negativos apontam para o metano como fonte do carbono. Deste modo, a formação dos carbonatos autigénicos de Yinazao resulta da precipitação de calcite e aragonite autigénicas na zona aeróbica da coluna de sedimentos onde ocorre a mistura de água do mar (fonte de carbono) com os fluidos alcalinos, ricos em Ca e Sr, expelidos do vulcão de lama. Este processo ocorre no topo da coluna sedimentar, em ambiente óxico, conforme o reflete a distribuição e abundância dos carbonatos autigénicos ao longo dos furos e a presença de óxidos de ferro nestes sedimentos. A figura 6 resume, de modo esquemático, este modelo de formação.

5. Conclusões

Os sedimentos mais superficiais do vulcão de lama serpentinizada Yinazao correspondem a uma cobertura de sedimentos pelágicos de argilas vermelhas, oxidados. Abaixo destes, mas ainda na zona oxidada e com grande influência da circulação da água do mar, verifica-se a ocorrência de minerais carbonatados autigénicos de aragonite e de calcite. À medida que a profundidade aumenta na coluna sedimentar, os sedimentos vão ficando mais serpentinizados e menos oxidados, e as associações mineralógicas apresentam-se progressivamente dominadas por minerais como a lizardite e a forsterite.

As amostras colhidas na brecha de lama serpentinizada do cume do vulcão de lama Yinazao são as que contêm maior abundância de minerais autigénicos carbonatados (calcite e aragonite) e apresentam também maior grau de serpentinização.

A calcite e aragonite autigénicas têm composições isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) muito constantes, com valores que variam entre -1,2 a 3,2‰ VPDB. Contrariamente aos valores isotópicos

de carbono dos carbonatos autigénicos do Golfo de Cádiz, com composições muito negativas, até -56,2‰ VPDB, verifica-se, claramente, que o metano não é a fonte de carbono na formação dos carbonatos autigénicos do vulcão de lama serpentinizada Yinazao. A fonte de carbono será antes o carbono dissolvido na água do mar, que penetra nos sedimentos mais superficiais das lamas serpentinizadas deste vulcão de lama. Os resultados dos isotópicos estáveis indicam, também, que as diferentes fases carbonatadas autigénicas têm diferentes temperaturas de formação e/ou se formam a partir de fluidos intersticiais ligeiramente diferentes, efeito que é também refletido na sua mineralogia dominante, calcite ou aragonite. Esta diferença de condições de formação pode refletir diferentes proveniências, flanco e cume, no vulcão de lama Yinazao e/ou corresponderem a diferentes fases de evolução dos fluidos.

As razões isotópicas de Sr dos carbonatos autigénicos de Yinazao revelam que há uma grande influência da água do mar na sua formação, fazendo-se sentir com maior intensidade nos carbonatos provenientes do flanco do vulcão de lama, enquanto que os carbonatos provenientes do cume do vulcão de lama têm uma maior influência dos fluidos resultantes dos processos de serpentinização.

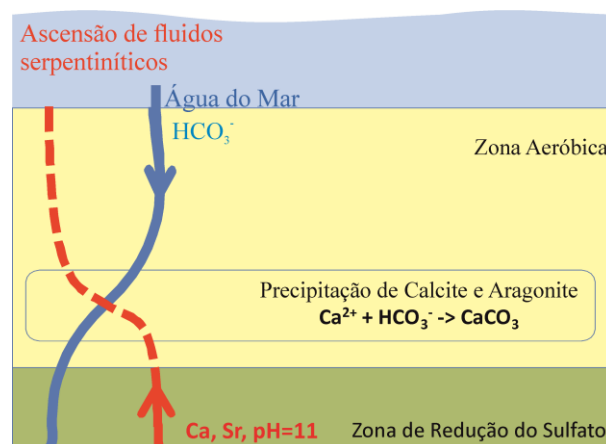


Figura 6. Modelo esquemático da formação dos carbonatos autigénicos do Vulcão de Lama Serpentinizada Yinazao.

Figure 6. Schematic formation model of the Yinazao Serpentinite Mud Volcano autigenic carbonates.

Agradecimentos

Este estudo foi desenvolvido no âmbito do projeto PES (PTDC/GEOFIS/5162/2014) Pockmarks e estruturas de escape de fluidos no Esporão da Estremadura: implicações para a geologia regional, biologia e sistemas petrolíferos, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Este projeto utilizou amostras e dados obtidos no âmbito do IODP (International Ocean Discovery Program) Exp. 366. Agradecemos o apoio financeiro do CESAM (UID/AMB/50017/2019), FCT-MCTES (Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior), Instituto Dom Luíz (UID/GEO/50019/2019) e do projeto EMSO-PT: “European Multidisciplinary Seafloor and Water Column Observatory – Portugal”, financiado pela FCT.

Referências

- Albers, E., Klein, F., Bach, W., and the Expedition 366 Scientists, 2018. Carbon mobilisation in the shallow Mariana subduction zone: insights from IODP Exp. 366. *4th EGU Galileo Conference: Exploring new frontiers in fluids processes in subduction zones*. Leibnitz, Austria.
- Böhm, F., Joachimski, M. M., Dullo, W. C., Eisenhauer, A., Lehnert, H., Reitner, J., Wörheide, G., 2000. Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(10): 1695-1703. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00408-1.
- Chadwick, B., Fryer, P., 2016. *Deepwater Exploration of the Marianas The Geology of the Mariana Convergent Plate Region* [Online Document]: <https://oceanexplorer.noaa.gov/oceanos/explorations/ex1605/background/geology/welcome.html>.
- Freitas, M., 2018. *Precipitação de minerais autigénicos no vulcão de lama serpentizada Yinazao*. Dissertação de mestrado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Aveiro, 71.
- Fryer, P., 2012. Serpentinite Mud Volcanism: Observations, Processes, and Implications. *Annual Review of Marine Science*, **4**: 345-373. DOI: 10.1146/annurev-marine-120710-100922.
- Fryer, P., Wheat, C. G., Williams, T., Albers, E., Bekins, B., Debret, B. P. R., Deng, J., Dong, Y., Eickenbusch, P., Frery, E. A., Ichiyama, Y., Johnson, K., Johnston, R. M., Kevorkian, R. T., Kurz, W., Magalhaes, V., Mantovanelli, S. S., Menapace, W. M. R., 2018a. *Expedition 366 summary*. IODP 366. DOI: 10.14379/iodp.proc.366.101.2018.
- Fryer, P., Wheat, C. G., Williams, T., Albers, E., Bekins, B., Debret, B. P. R., Deng, J., Dong, Y., Eickenbusch, P., Frery, E. A., Ichiyama, Y., Johnson, K., Johnston, R. M., Kevorkian, R. T., Kurz, W., Magalhaes, V., Mantovanelli, S. S., Menapace, W. M. R., 2018b. *Site U1492*. IODP 366. DOI: 10.14379/iodp.proc.366.105.2018.
- Fryer, P., Wheat, C. G., Williams, T., Albers, E., Bekins, B., Debret, B. P. R., Deng, J., Dong, Y., Eickenbusch, P., Frery, E. A., Ichiyama, Y., Johnson, K., Johnston, R. M., Kevorkian, R. T., Kurz, W., Magalhaes, V., Mantovanelli, S. S., Menapace, W. M. R., 2018c. *Site U1491*. IODP 366. DOI: 10.14379/iodp.proc.366.104.2018.
- Kim, S. T., O'Neil, J. R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(16): 3461-3475. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00169-5
- Magalhães, V. H., 2007. *Authigenic carbonates and fluid escape structures in the Gulf of Cadiz*. Physics (College. Park. Md). Universidade de Aveiro, 421.
- Magalhães, V. H., Pinheiro, L. M., Ivanov, M. K., Kozlova, E., Blinova, V., Kolganova, J., Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., Bernasconi, S. M., Kopf, A. J., Díaz-del-Río, V., González, F. J., Somoza, L., 2012. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. *Sedimentary Geology*, **243-244**: 155-168. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2011.10.013.
- Magalhaes, V. H., Buffett, B., Archer, D., McGuire, P., Pinheiro, L. M., Gardner, J. M., 2019. Effects of oceanographic changes on controlling the stability of gas hydrates and the formation of authigenic carbonates at mud volcanoes and seepage sites on the Iberian margin of the Gulf of Cadiz. *Marine Geology*, **412**: 69-80. DOI: 10.1016/j.margeo.2019.03.002.
- Paytan, A., Kastner, M., Martin, E. E., Maccougall, J. D., Herbert, T., 1993. Marine barite as a monitor of seawater strontium isotope composition. *Nature*, **366**: 445-449. DOI: 10.1038/366445a0.