

El Golfo de Cádiz constituye un extraordinario ejemplo para el estudio de los procesos submarinos de emisión y oxidación de metano. Como consecuencia de los mismos se han formado una gran variedad de estructuras de fondo marino entre las que destacan los volcanes de fango. Asociados a los mismos se han localizado y recuperado carbonatos autigénicos con diferentes morfologías, destacando tanto por su número como por sus características los que tienen forma de chimenea. En este trabajo se presenta el resumen de los estudios mineralógicos, geoquímicos y texturales de los diferentes tipos de carbonatos formados en el Golfo de Cádiz. Las propiedades distintivas y la presencia en su interior de numerosas agrupaciones de pirita y oxihidróxidos de hierro pseudomorfos con morfología framboidal hacen que las chimeneas carbonatadas sean los mejores candidatos a utilizarse como geomarcadores del ambiente y los procesos que tienen lugar en el Golfo de Cádiz. Además, la localización de metano en las atmósferas de Marte y Titán y la necesidad de lugares de emisión del mismo para garantizar su renovación, convierte a los ambientes donde se producen emisiones y consumo de metano en candidatos a análogos terrestres de los lugares donde se produciría la emisión en dichos cuerpos planetarios.

The Gulf of Cadiz represents a special example for the study of the submarine processes of methane emission and oxidation. A great variety of seafloor structures were formed as consequence of these processes, highlighting the mud-volcanoes. Authigenic carbonates with different morphologies associated to mud-volcanoes were located and recovered, with special relevance of carbonate chimneys due to their abundance and features. In this work we present the review of the mineralogical, geochemical and textural studies of the different types of carbonates formed in the Gulf of Cadiz. Carbonate chimneys are the main candidates for their utilization as geomarkers of the environment and the processes that occur in the Gulf of Cadiz due, mainly, to their descriptive internal and external characters, and the presence of numerous internal clusters of pyrite and pseudomorph iron oxyhydroxides with framboidal morphology. Furthermore, the terrestrial environments where the methane is seeped and consumed could be considered as possible analogs to the needed active sources of methane in Mars and Titan that would assure their atmospherical renovation.

Carbonatos Metanógenos y Pirita Framboidal Autigénica: Geomarcadores de la Actividad de Organismos Quimiosintéticos en el Golfo de Cádiz.

/ RAÚL MERINERO PALOMARES (1)* / ROSARIO LUNAR HERNÁNDEZ (1) / JESÚS MARTÍNEZ FRÍAS (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía; Facultad CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid; C/ José Antonio Novais, 2; Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.
(2) Centro de Astrobiología, CSIC/INTA, asociado al Instituto de Astrobiología de la NASA, Crta. Ajalvir, km.4 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid.

INTRODUCCIÓN

A finales del pasado siglo XX, la NASA comenzó a utilizar el término Astrobiología como continuación de sus proyectos de Exobiología. La principal novedad introducida con este término fue la consideración de la Tierra como lugar para realizar investigación sobre el origen y evolución de la vida en el Universo. Este hecho permitió investigar aquellos ambientes terrestres donde es posible el desarrollo biológico y considerarlos como análogos a hábitat conocidos en otros cuerpos planetarios por similitudes en las condiciones físicas, químicas, geológicas y/o biológicas entre ambos entornos. Pese al carácter multidisciplinar de la Astrobiología, la geología pasó a tener un papel muy

importante en la definición previa de estos entornos con la necesidad de establecer geomarcadores ambientales de los análogos terrestres (Martínez-Frías *et al.*, 2007). En este aspecto, los minerales aportan información muy importante sobre las condiciones físico-químicas tanto de formación como las correspondientes a cambios posteriores que afectan a su caracterización. Además, pueden contener en su interior restos de la actividad de los organismos que viven en las condiciones ambientales inferidas a partir de su estudio, es decir, biomarcadores. Pese a la escasez de muestras procedentes de otros cuerpos planetarios (limitada a meteoritos, muestras lunares y análisis *in situ* realizados en los últimos años sobre la superficie de Marte), cada vez son más

numerosos los datos mineralógicos analizados mediante sondas espaciales, por lo que la mineralogía ha pasado a ser una importante herramienta dentro de la investigación astrobiológica.

La investigación multidisciplinar (geología marina, microbiología, mineralogía, geofísica, etc.) ha permitido que en los últimos años los lugares donde se producen emisiones submarinas de metano (también conocidos como cold-seep) hayan experimentado un gran auge. Estos ambientes son ubicuos en todos los océanos y representan ecosistemas extremófilos en los cuales una gran variedad de organismos obtienen su energía a partir de compuestos reducidos como el metano y el sulfuro de hidrógeno (Sibuet & Olu, 1998). Los

palabras clave: Chimeneas, Oxidación de Metano, Pirita Framboidal, Golfo de Cádiz

key words: Chimneys, Methane Oxidation, Framboidal Pyrite, Gulf of Cadiz.

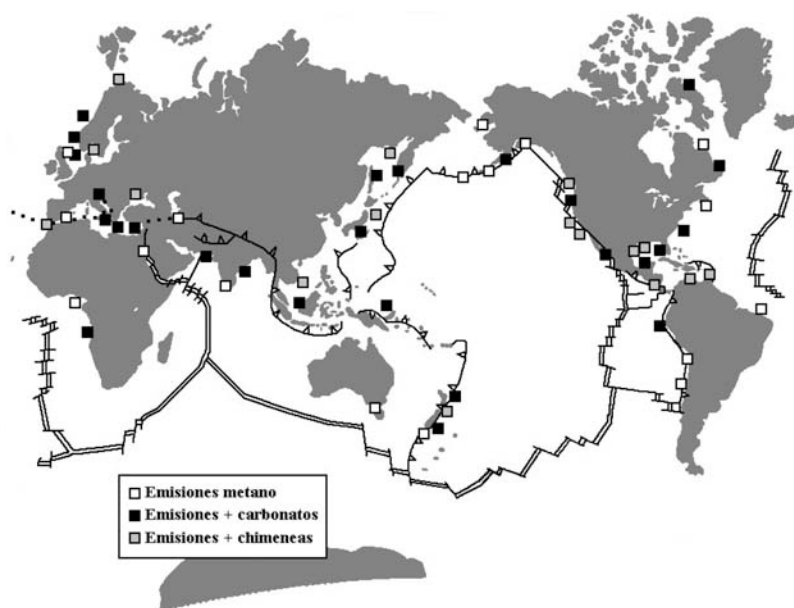
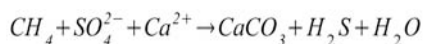


fig 1. Distribución mundial de emisiones de metano, detallando en cuales de ellas se han localizado carbonatos y chimeneas. Modificado de Merinero (2008).

nuevos conocimientos adquiridos sobre las emisiones submarinas de metano han arrojado nuevas interpretaciones geológicas y biológicas sobre formaciones carbonatadas antiguas, pasando a considerarse candidatos a análogos terrestres de ambientes actuales o pasados de otros cuerpos planetarios.

El primer hallazgo de emisiones frías se realizó en el talud de Florida, concretamente en el Golfo de México (Paull *et al.*, 1984), y desde entonces se han descubierto más de 60 localizaciones distribuidas por todos los océanos y mares del mundo (ver fig. 1), tanto en márgenes de placa activos como pasivos y a profundidades muy variables (desde unos pocos metros hasta 7400 metros en la fosa de Japón). Estos lugares se caracterizan por la formación de mesoestructuras de fondo marino debido a la emisión de fluidos. Las más significativas son los volcanes de fango y las depresiones en forma de cráter o pockmarks, y su detección se realiza mediante técnicas geofísicas montadas en los cascos de buques oceanográficos. A pesar de las dimensiones de estas estructuras, el proceso más importante y representativo es la oxidación anaeróbica del metano. Dicho metano suele estar almacenado en grandes pilas sedimentarias, muchas veces en forma de clatratos o hidratos de gas (compuesto cristalino no estequiométrico de moléculas de metano rodeadas de agua). La mayor parte de dicho metano es consumido en condiciones anaeróbicas en el interior del sedimento debido, principalmente, a la actividad metabólica de un consorcio de

arqueas que oxidan el metano y bacterias que reducen el sulfato disuelto en el agua marina (Hinrichs & Boetius, 2002). Este proceso puede representarse mediante la siguiente reacción de manera simplificada:



La actividad de estos grupos de microorganismos, además de los cambios físico-químicos representados en la reacción anterior, induce la precipitación de carbonatos y de sulfuros de hierro (Ritger *et al.*, 1987). Este hecho permite identificar los cold-seep mediante el estudio de carbonatos y sulfuros de hierro que pueden llegar a conservar en su interior compuestos orgánicos y restos estructurales biomarcadores de la actividad de los microorganismos que los originan (Peckmann & Thiel, 2004).

Dentro de estos parámetros generales, el Golfo de Cádiz constituye un lugar privilegiado para el estudio de las emisiones de metano y los procesos asociados a las mismas. Las investigaciones realizadas en esta área durante los últimos años han permitido identificar una gran cantidad de estructuras de fondo marino relacionadas con las emisiones de metano, destacando por su espectacularidad la alta concentración de chimeneas carbonatadas encontradas sobre el lecho marino (Díaz-del-Río *et al.*, 2003). Estas chimeneas están constituidas por carbonatos microcristalinos (dolomita rica en hierro y ankerita) que a su vez contienen en su interior abundantes asociaciones de pirita y oxihidróxidos de hierro con morfologías framboidales. La oxidación

anaeróbica del metano junto con la reducción bacteriana de sulfatos son los principales procesos que rigen la formación de estos minerales en el interior de los sedimentos (Merinero, 2008).

Recientemente, con la detección de metano en las atmósferas de Titán y Marte y para explicar su necesaria renovación, se han propuesto diversos ciclos de metano en ambos cuerpos planetarios, con la posibilidad incluso de que se produzca el consumo del metano previo a su emisión (Atreya *et al.*, 2006, 2007; Hueso & Sánchez-Lavega, 2006; Formisano *et al.*, 2004). Por este motivo los cold-seep han comenzado a considerarse candidatos a análogos terrestres de los lugares propuestos en Titán y Marte para la emisión de metano desde capas profundas. Aunque los primeros trabajos que hacen tal consideración se han ocupado en la búsqueda de los propios lugares de emisión (volcanes de fango principalmente), la detección y caracterización de los minerales que se forman en estos ambientes constituyen estrategias fundamentales de investigación para la identificación de análogos planetarios a los cold-seep.

Los principales objetivos de este trabajo son: (1) establecer que los cold-seep, y en concreto el Golfo de Cádiz, pueden considerarse análogos terrestres a determinados ambientes que se están describiendo en los últimos años tanto en Marte como en Titán; (2) mostrar que las propiedades mineralógicas, texturales y geoquímicas de carbonatos y pirita con morfología framboidal formados en estos ambientes pueden considerarse geomarcadores de los mismos, siendo susceptibles de contener biomarcadores de la actividad de determinados microorganismos en su interior; (3) considerar que los minerales autígenicos formados en el Golfo de Cádiz como consecuencia de la emisión de metano, y en concreto las chimeneas con pirita framboidal en su interior, pueden ser utilizados como excelentes ejemplos de geomarcadores y por lo tanto como objetivos para futuras exploraciones tanto de rocas terrestres antiguas como de otros cuerpos planetarios donde existan ciclos de metano.

LOS COLD-SEEP Y LOS VOLCANES DE FANGO COMO ANÁLOGOS TERRESTRES DE AMBIENTES DE MARTE Y TITÁN

En los lugares donde se emiten importantes cantidades de metano se desarrollan diferentes tipos de estructuras en la interfaz aire-sedimento o agua-sedi-

mento dependiendo de si se encuentran en medios subaéreos o submarinos. Las estructuras más típicas y abundantes son los volcanes de fango: presentan morfologías troncocónicas, con diámetros que varían desde unos cientos de metros a varios kilómetros, y a través de los mismos se produce la emisión de fluidos ricos en fango, agua y metano (Kopf, 2002; Mazzini, 2009). Las grandes acumulaciones de sedimentos asociadas a los cold-seep suelen contener en su interior capas de fango así como metano y otros hidrocarburos. La sobrepresión a la que se ven sometidas estas capas de fango (de menor densidad que el material circundante) origina diapirismo que a su vez se desencadena por movimientos tectónicos, desestabilización de hidratos de gas o deshidratación de minerales del grupo de las arcillas por citar los procesos más comunes. La migración de los fluidos se produce, principalmente, por vías de alta permeabilidad, provocando la formación de estructuras en forma de volcán en el lecho marino cuando llegan al interfaz agua-sedimento (en el caso de cold-seep submarinos). Aunque los volcanes de fango son abundantes en las zonas de subducción, donde están asociados a prismas de acreción, son también relativamente abundantes en otros contextos geológicos incluyendo sistemas subaéreos como los de Azerbaiján y el Mar Caspio que contienen la mayor concentración conocida de volcanes de fango.

En los últimos años se ha propuesto por diversos autores que determinadas morfologías subcirculares detectadas sobre la superficie de Marte y Titán pueden corresponderse con fenómenos de expulsión de fluidos, con la consiguiente formación de estructuras semejantes a los volcanes de fango terrestres. Así en Marte estructuras del tipo domos, conos y otros rasgos subcirculares de poco relieve, han sido estudiadas y comparadas con los volcanes de fango terrestres (Oehler & Allen, 2009; Skinner & Mazzini, 2009). Se ha descartado que dichas estructuras tengan otro posible origen como cráteres de impacto o volcanismo magmático: los materiales que las rodean tienen propiedades diferentes a las coladas basálticas y a los depósitos de eyecta de impacto meteorítico, además de poseer cráteres o lugares de expulsión de fluidos con diámetros y profundidades menores a los esperados en estructuras de impacto de diámetros similares. Al no detectarse minerales en los espectros del NIR (Near InfraRed) y VIS (Visible) y contener más cantidad de hierro férrico que los materiales que rodean a estas estructu-

ras marcianas, se ha propuesto que dichos materiales se corresponden con minerales de baja cristalinidad (en concreto minerales del grupo de las arcillas) que han estado en contacto con agua por lo que han sufrido procesos de oxidación más importantes que el material circundante (Allen *et al.*, 2009). Por otro lado, en Titán se han propuesto diferentes modelos de formación de volcanes de fango compatibles con las condiciones atmosféricas y geológicas detectadas en el mayor de los satélites de Saturno (Fortes & Grindrod, 2006), siendo el principal cuerpo del Sistema Solar candidato a poseer volcanes de fango activos debido a la gran concentración de metano presente en su atmósfera.

Si el origen de estas estructuras es similar al de los volcanes de fango terrestres, podrían ser consideradas buenos candidatos para el estudio de la geología y la astrobiología de estos cuerpos planetarios. Los volcanes de fango transportan material desde capas profundas hasta la superficie a temperaturas mucho menores que las asociadas con cráteres de impacto y volcanismo magmático, por lo que dicho material no sufre importantes cambios cuando llega a la superficie. Dentro del material transportado podrían encontrarse restos de potencial vida, incluyendo geomarcadores minerales, compuestos orgánicos biomarcadores y otros restos estructurales de organismos. Además el material asociado a los volcanes de fango suele ser poroso pudiendo albergar fluidos (ej. agua y metano) en los espacios intersticiales e incluso microorganismos que pudieran desarrollar su actividad metabólica en esas condiciones. Por otro lado, y como se ha dicho anteriormente, los volcanes de fango terrestres suelen estar asociados a importantes acumulaciones de hidrocarburos y emiten grandes cantidades de metano proveniente de capas profundas. En Marte se ha detectado que el metano está presente en su atmósfera en pequeñas proporciones (Formisano *et al.*, 2004) con importantes plumas de metano que tienen su origen en puntos concretos de la superficie marciana (Mumma *et al.*, 2009). El tiempo de vida medio de dicho metano debido a la descomposición por efectos de la radiación solar se sitúa entre unos 300 y 600 años (Wong *et al.*, 2003; Formisano *et al.*, 2004) lo que sugiere que deben existir fuentes en la superficie marciana en las cuales se produzcan emisiones de metano a la atmósfera para mantener las concentraciones observadas.

Con todo ello, los potenciales volcanes

de fango repartidos por buena parte de la superficie marciana son candidatos a ser fuentes de emisión del metano a la atmósfera sin descartar tampoco que parte de dicho metano sea consumido por determinados microorganismos metanótrofos o por oxidación (Atreya *et al.*, 2007), de manera similar a lo que ocurre con el metano que es emitido en los cold-seep terrestres y que en su mayoría es consumido en los sedimentos por consorcios de microorganismos que promueven su oxidación (Hinrichs & Boetius, 2002). Además de la emisión de metano, diversos autores han propuesto que el metano podría estar conservado en forma de clatratos en zonas donde se producen las emisiones (Thomas *et al.*, 2009). Del mismo modo, el consumo de metano en la estratosfera de Titán obliga a introducir fuentes de emisión en su ciclo global del metano. Por un lado, se ha descartado la existencia de lagos u océanos de metano en la superficie de Titán debido a las escasas evidencias obtenidas durante las observaciones realizadas durante los proyectos Cassini ISS, VIMS y RADAR (ej. Lunine, 2005; West *et al.*, 2005). Por otro lado, se ha sugerido que el metano está almacenado (o incluso es originado) en el interior de sedimentos orgánicos, siendo compatible este escenario con la formación de volcanes de fango debido a procesos de movimiento de fluidos intersticiales (Fortes & Grindrod, 2006).

CARBONATOS Y PIRITA FRAMBOIDAL: GEOMARCADORES DE AMBIENTES DONDE SE EMITE Y CONSUME METANO

Una vez considerados los cold-seep y los volcanes de fango como candidatos a análogos terrestres de determinadas estructuras y ambientes de Marte y Titán, es muy importante establecer potenciales geomarcadores minerales de los mismos de cara a su identificación y exploración. En este aspecto los carbonatos y sulfuros de hierro framboidales que se forman en los lugares donde se producen emisiones frías de metano en estrecha relación con los volcanes de fango constituyen los mejores candidatos a geomarcadores de estos ambientes. A continuación se revisan las principales características de estos minerales de cara a su identificación y asociación con los lugares de emisión de metano.

Carbonatos Autigénicos

Los carbonatos formados durante la emisión y posterior oxidación del metano suelen conservar determinadas

características que permiten establecer con posterioridad su relación con dichas emisiones (Peckmann & Thiel, 2004). Desde el aspecto externo y morfológico, aunque estos carbonatos presentan una gran variedad de formas y tamaños, se pueden establecer dos tipologías básicas: (1) formas aplanadas y tabulares, más anchas que altas, como planchas, tablas, costras, concreciones, y pavimentos que suelen estar asociadas a flujos difusos de metano (Luff *et al.*, 2004) y su formación tiene lugar exclusivamente en el interior del sedimento; y (2) construcciones y formas alargadas, más altas que anchas, como chimeneas, donnuts, pináculos y montículos que pueden llegar a formar estructuras mayores o quimiohermos, y que están asociadas a importantes flujos de emisión de fluidos (Teichert *et al.*, 2005), por lo que su formación puede producirse libremente en la columna de agua. Su mineralogía es muy variada, habiéndose descrito todo tipo de fases de carbonatos como aragonito, calcita pobre y rica en Mg, dolomita e incluso, como en el caso del Golfo de Cádiz, ankerita (Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Merinero, 2008). La propia naturaleza del carbonato proporciona información acerca del ambiente geoquímico en el que se forma. En el caso de la dolomita y la ankerita, se trata de ambientes en los cuales la concentración de sulfatos es muy baja (el sulfato es un inhibidor de la precipitación de estas fases minerales) y por lo tanto con velocidades muy altas de consumo de los mismos por reducción bacteriana. Por eso, la relación entre chimeneas y dolomita es compatible con ambientes donde se producen importantes flujos de emisión de metano y reducción de sulfatos.

El método más utilizado para establecer que el metano es la fuente de carbono para la formación de los carbonatos es la firma isotópica de los mismos. Estos carbonatos se caracterizan por presentar valores bajos en $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ aunque significativamente mayores que los del metano que sirve como fuente de carbono. Esto indica un aporte de carbono desde otras fuentes durante la formación de los mismos. Aunque no es posible determinar con exactitud el origen del carbono a partir de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ que presentan los carbonatos, se acepta de forma general que valores muy bajos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ indican una fuente de carbono a partir de metano microbiano ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -60\text{‰}$, Peckmann & Thiel, 2004; Whiticar, 1999). Por otro lado, también es posible obtener información del origen del metano a partir

de los valores en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de los carbonatos, aunque en este caso existen variaciones dependiendo de la edad de los mismos. Para carbonatos actuales, valores muy altos en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ indican un origen del metano a partir de la desestabilización de hidratos de gas debido al enriquecimiento que presentan en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (Aloisi *et al.*, 2000). Como el valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ en los océanos ha variado considerablemente durante el registro geológico, es necesario conocer la edad de los carbonatos para establecer que el metano a partir del cual se forman estaba almacenado en forma de hidratos de gas.

Los carbonatos asociados a emisiones de metano contienen en su interior huellas directas de la actividad de determinados organismos quimiosintéticos, variando desde restos fósiles, como partes duras de gusanos de tubo, pellets fecales, restos de tapices y películas microbianas (Peckmann *et al.*, 2005; Mazzini *et al.*, 2005; Peckmann & Thiel, 2004), hasta compuestos orgánicos muy empobrecidos en $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, cuyo origen puede relacionarse de manera inequívoca con la actividad de grupos de microorganismos implicados en la oxidación anaeróbica del metano y la reducción de sulfatos (Peckmann & Thiel, 2004). Así, los isoprenoides irregulares crocetano (2,6,11,15-tetrametilhexadecano) y su homólogo PMI (2,6,10,15,19-pentametilicosano) son productos diagnósticos de la participación de arqueas que oxidan el metano en condiciones anaeróbicas (Elvert *et al.*, 2000; Pancost *et al.*, 2000). Otros lípidos biomarcadores de la actividad de este tipo de arqueas son el escualano, arqueol y sn-3- y sn-2-hidroxi-arqueol (Peckmann & Thiel, 2004). La actividad de las bacterias sulfato reductoras produce otro tipo de compuestos siendo los más significativos los lípidos basados en acetatos sin cadenas de isoprenoides formando estructuras con varios enlaces entre ésteres unidos a hidrocarburos C_{14} y ácidos grasos C_{18} (Peckmann & Thiel, 2004).

Pirita Framboidal

El término framboide fue usado por primera vez por Rust (1935) para referirse a agregados subesféricos de pequeños cristallitos de pirita en depósitos de yacimientos minerales tipo Mississippi Valley. Bajo un punto de vista descriptivo, los framboides son agregados microscópicos esféricos con diámetros entre 1 y 20 μm constituidos por un empaquetado hexagonal o cúbico compacto de 10^3 a 10^6 microcristales del

mismo tamaño y hábito e incluso pudiendo presentar un determinado orden. Esta definición suele ampliarse a morfologías similares que presentan variaciones en algunos rasgos como la forma externa o el empaquetamiento. Este término suele asociarse con la pirita, principal mineralogía con esta morfología, aunque también se ha descrito en otra serie de minerales (sulfuros, óxidos y oxihidróxidos de hierro principalmente) y se forma en una gran variedad de ambientes que van desde puramente sedimentarios a hidrotermales pasando por magmáticos e incluso metamórficos.

La formación de carbonatos en lugares donde se produce la emisión fría de metano está estrechamente asociada a la precipitación de pirita siendo su principal morfología la framboidal (Peckmann & Thiel, 2004). Como se ha dicho anteriormente, los procesos de oxidación anaeróbica de metano y reducción de sulfatos se producen de manera conjunta y los productos de los mismos están representados por iones bicarbonato y sulfuro de hidrógeno. Este último en presencia de Fe^{2+} puede reaccionar formando pirita, aunque dicha formación puede estar precedida por la de monosulfuros de hierro (mackinawita y greigita principalmente). La presencia de pirita autigénica en el interior de este tipo de carbonatos se ha venido interpretando como una evidencia del proceso de reducción bacteriana de sulfatos y de la formación de los mismos dentro de la zona de reducción de sulfatos (ej. Peckmann & Thiel, 2004; Mazzini *et al.*, 2005). Sin embargo, son escasos los trabajos en los que se ha obtenido otro tipo de conclusiones a partir del estudio de las morfologías framboidales de minerales de hierro conservados en el interior de carbonatos asociados a emisiones de metano (Merinero *et al.*, 2009a). En este aspecto es necesario destacar que la pirita framboidal puede proporcionar información muy valiosa sobre las condiciones de formación de los carbonatos y de los procesos de diagénesis temprana. (1) La pirita framboidal ha sido utilizada, principalmente, como indicador de la actividad bacteriana debido a determinadas propiedades que adquiere durante su proceso de formación: conservación de películas microbianas y bacterias fosilizadas en el interior de la estructura framboidal (p.e. Schieber 2002; MacLean *et al.*, 2008), la estrecha distribución de tamaños de la pirita framboidal biogénica (p.e. Pósfai *et al.*, 2001; Popa *et al.*, 2004) o su baja composición isotópica en $\delta^{34}\text{S}$ en comparación con la pirita framboidal

de origen puramente abiótico (Kohn *et al.*, 1998). (2) Son muchos los trabajos que deducen las condiciones redox de formación a partir de la distribución de los diámetros de la pirita framboidal. Estos se basan en evidencias que muestran que la concentración de especies que contienen azufre es mucho mayor justo en el límite redox, por lo que la pirita framboidal que crece en las proximidades de dicho límite adquiere los mayores tamaños medios y varianzas (Wilkin *et al.*, 1996, 1997; Wignall & Newton, 1998). (3) Es posible utilizar la composición de la pirita framboidal para inferir las composiciones geoquímicas de los fluidos mineralizadores, ya que se produce una incorporación preferencial de metales (Watson *et al.*, 1995; 2001), minerales de grano fino (Scheihing *et al.*, 1978; Love *et al.*, 1984) y sustancias orgánicas (Love, 1965; Love & Amstutz, 1966; Dai *et al.*, 2003) a la estructura de la pirita framboidal. También es importante destacar el papel que otorgan diversos autores a la pirita framboidal en la formación de estructuras protocelulares relacionadas con el origen de la vida (Russell & Hall 1997; Russell *et al.*, 1998) y la presencia de óxidos de hierro (magnetita principalmente) con morfología framboidal en condritas carbonáceas, micrometeoritos y partículas de polvo cósmico (Zolensky & Thomas 1995; Dai & Bradley 2001; Genge *et al.*, 2001) con un origen secundario a partir de la oxidación de sulfuros de hierro y níquel con esta morfología (pirrotina y pentlandita).

Una vez analizadas las propiedades de la pirita framboidal como geomarcador de determinadas condiciones ambientales de formación e incluso de cambios posteriores, es importante mencionar las discusiones que se han llevado a cabo durante muchas décadas, y que todavía continúan en la actualidad, sobre la utilización de la pirita framboidal como indicador de procesos biológicos o su formación a partir de procesos estrictamente abióticos. Durante un tiempo se consideró que la pirita framboidal estaba formada por microorganismos fosilizados e incluso que representaba colonias de bacterias fosilizadas (Schneiderhöhn 1923; Love, 1957; 1962). Berner (1969) & Farrand (1970) fueron los primeros en demostrar, de manera experimental, que la actividad bacteriana no es un prerrequisito necesario para la formación de framboides, por lo que a partir de dicho momento pasó a considerarse como término textural, y no genético, para describir agregados de microcristales. Desde entonces se han realizado muchos experimentos para la formación de framboi-

des de pirita (ver Ohfuji & Rickard 2005 y referencias en su interior) en condiciones físico-químicas muy variadas y temperaturas entre 23 y 350 °C. Las principales conclusiones de los mismos es que la formación de pirita framboidal no depende directamente de la actividad biológica, que su forma esférica característica no está condicionada por sustratos orgánicos esféricos precursores y que los framboides se forman cuando las condiciones de sobresaturación en pirita son muy altas y la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento cristalino. Sin embargo, determinadas condiciones, como la velocidad de nucleación y crecimiento y el papel de la materia orgánica presente en los ambientes sedimentarios, son difíciles de reproducir de manera exacta en los laboratorios lo que puede llevar a interpretaciones que no pueden extrapolarse a determinados ambientes naturales. En contraposición a estos experimentos, llevados a cabo en el laboratorio en los cuales no existe actividad biológica alguna relacionada con la formación de pirita framboidal, están los estudios llevados a cabo en los últimos años con técnicas de microscopía de alta resolución que permiten observar de manera directa procesos de formación de framboides en el interior de membranas orgánicas, láminas o gotas de residuos orgánicos (ej. Pósfai *et al.*, 1998; Donald & Southam, 1999; Folk, 2005; MacLean *et al.*, 2008). Por lo tanto, en ambientes sedimentarios, es imposible separar la formación de pirita con morfología framboidal de la actividad de determinados microorganismos con un papel muy importante de la materia orgánica en su formación (Schoonen, 2004). La conclusión sobre esta polémica, es que la pirita framboidal se forma en una gran variedad de ambientes, en condiciones de alta sobresaturación y que en ambientes sedimentarios su formación puede estar ligada a la actividad de determinados microorganismos que pueden llegar a condicionar su morfología.

MARCO GEOLÓGICO DEL GOLFO DE CÁDIZ

El Golfo de Cádiz se localiza en el segmento oriental del dominio Atlántico y sobre el límite de placas entre África y Eurasia que conecta el arco de Gibraltar, al este, y el punto triple de Azores, al oeste. Esta área muestra una compleja historia geodinámica con varios periodos extensionales, transformantes y compresivos asociados con el cierre del Tethys, la apertura del Atlántico Norte y la convergencia entre placas desde el Cenozoico (Maldonado *et al.*, 1999). La presencia de una

potente formación sedimentaria denominada Olitostroma o Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz (Medialdea *et al.*, 2004) caracteriza la plataforma continental. Su emplazamiento se produjo durante el Mioceno medio y está constituida por una mezcla de unidades sedimentarias triásicas, cretácicas, paleógenas y neógenas que se sitúan sobre un basamento Paleozoico (Maldonado *et al.*, 1999). Atrapados en el interior de esta formación se encuentran fluidos ricos en metano.

La configuración actual del fondo marino del Golfo de Cádiz se debe principalmente a dos procesos que tienen lugar en el mismo: por un lado la migración y posterior emisión de fluidos ricos en metano que origina estructuras tales como volcanes de fango, pockmarks y montículos de fango carbonatado; y por otro lado, la mezcla de aguas del Mediterráneo y del Atlántico en la región del estrecho de Gibraltar, con la formación de cañones, valles y canales por erosión debida a la circulación de las aguas más densas del Mediterráneo en profundidad. Hasta la fecha, se han reconocido 40 edificios morfológicos sobre la superficie del fondo. Presentan forma cónica y sus diámetros varían entre 800 y 3500 m, elevándose entre 150 y 300 m sobre el fondo marino a profundidades entre 400 y 1400 m (Fernández-Puga *et al.*, 2007). Los volcanes de fango se han generado por erupciones de fluidos (salmueras o hidrocarburos) y fango, como resultado de procesos de desgasificación en almacenes profundos, que se intercalan con periodos de inactividad. La mayoría de los montículos han crecido mediante episodios de flujos de brechas fangosas (Somoza *et al.*, 2003) con evidencias de saturación de gas: estructuras de desgasificación, fuerte olor a H₂S y fauna quimiosintética. Asociadas a dichos edificios se han localizado y recuperado gran cantidad de chimeneas de carbonatos (Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Merinero *et al.*, 2006), así como diferente tipo de material genéticamente relacionado (costras, placas y nódulos). En concreto, en sendas campañas oceanográficas a bordo del B/O Cornide de Saavedra en los años 2000 y 2001 se recuperaron más de 200 chimeneas en cinco lugares diferentes asociados a volcanes de fango y montículos de fango. Estas campañas se realizaron 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, el Instituto Geológico y Minero de España y

la Universidad de Cádiz. En campañas anteriores y utilizando una sonda multi-haz montada sobre el casco del buque se realizó una detallada cartografía del fondo marino, mediante la cual se detectaron un gran número de volcanes de fango y montículos que servirían como objetivo para las campañas Anastasya 2000 y 2001. Entre los métodos de investigación utilizados en estas campañas destaca el uso de cámaras fotográficas submarinas, testigos de gravedad y dragas de arrastre mediante las cuales se recogieron las muestras del fondo marino.

CARBONATOS AUTIGÉNICOS DEL GOLFO DE CÁDIZ: MINERALOGÍA, TEXTURAS Y GEOQUÍMICA

En los últimos años se han realizado varias campañas oceanográficas con el objetivo de estudiar el fondo marino del Golfo de Cádiz. Durante estas campañas se ha recuperado una gran variedad de muestras, la mayoría de ellas de naturaleza carbonática (fig. 2; Díaz-del-Río et al., 2003; León et al., 2007). Debido al gran número de ejemplares recuperados e identificados sobre el lecho marino, las chimeneas de carbonatos son las muestras más representativas del material recogido durante las campañas realizadas hasta la fecha (Díaz-del-Río et al., 2003; Niemann et al., 2006; Stadnitskaia et al., 2008). La composición mineralógica de las chimeneas es dolomita rica en Fe y ankerita aunque también se ha detectado calcita rica en Mg en algunas muestras (Merinero et al., 2008a). También se han realizado estudios de costras y brechas de fango litificadas con morfologías planares y con composiciones mineralógicas más variadas que incluyen la dolomita y la calcita Mg para las costras (León et al., 2007) y el aragonito para las brechas (Magalhaes, 2007). Desde el punto de vista petrológico existen muchas similitudes entre los diferentes tipos de muestras, compuestas por una matriz de carbonato microcristalino que envuelve granos de origen detrítico de diferente naturaleza. Las brechas aragónicas son mucho más porosas y, a diferencia de las chimeneas, presentan morfologías planares con dimensiones de varios metros de extensión (León et al., 2007). En chimeneas y brechas se han identificado microfábricas internas características. Por un lado, son muy abundantes las microfábricas constituidas por pellets y pelloides con tamaño uniforme (entre 5 y 10 μm), contorno regular, bordes nítidos y morfologías elipsoidales (Merinero et al., 2008b; Mata et al., 2005; Magalhaes, 2007).

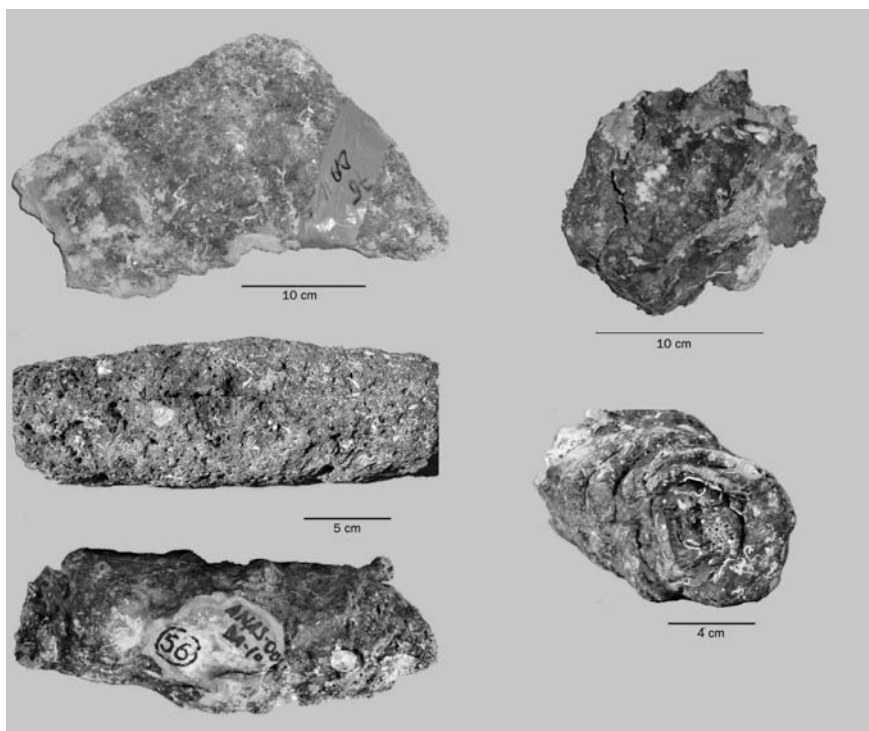


fig. 2. Fotografías representativas de costras (parte superior) y chimeneas recuperadas del fondo marino del Golfo de Cádiz durante las campañas Anastasya 2000 y 2001.

Esta microfábrica suele interpretarse como restos de la actividad metabólica de organismos quimiosintéticos incorporados a los carbonatos durante la formación de los mismos (Peckmann et al., 2005). Por otro lado, se han identificado grumos o coágulos de carbonatos (microfábrica *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 framboides de pequeño tamaño (< 2 μm) alrededor (Merinero et al., 2008b; Magalhaes, 2007). Ambas microfábricas se han interpretado como variaciones a pequeña escala en el ambiente químico durante la precipitación de los carbonatos y debidas al metabolismo microbiano (Peckmann & Thiel, 2004).

Otra característica que comparte este tipo de muestras es su composición isotópica en ^{13}C , con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ que se sitúan entre -9 y -38 ‰ (Merinero et al., 2008c) y -20 y -48 ‰ (Díaz-del-Río et al., 2003) en chimeneas; hasta -45 ‰ en costras (Rejas et al., 2005) y -56 ‰ en brechas litificadas (Magalhaes, 2007). A partir de estos valores puede inferirse que el metano es la principal fuente de carbono en los carbonatos. Los diferentes análisis realizados a muestras de metano procedente del Golfo de Cádiz revelan empobrecimientos mayores en ^{13}C (Nuzzo et al., 2008; Stadnitskaia et al., 2006) con un origen mezcla entre metano ter-

mogénico profundo y metano biogénico somero. Por lo tanto, el ^{13}C de los carbonatos tiene diversos orígenes con mezcla de metano con otros fluidos con mayor contenido en ^{13}C , como por ejemplo aguas profundas o descendentes desde el borde de cuenca. En cuanto a la composición en ^{18}O , los carbonatos autigénicos del Golfo de Cádiz muestran enriquecimientos moderados con valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ que varían entre -1 y 7 ‰ (Díaz-del-Río et al., 2003; Merinero et al., 2008c; Magalhaes, 2007; Rejas et al., 2005). Aunque este enriquecimiento podría corresponderse con un efecto de la temperatura del agua marina, es más probable que se trate de la precipitación de los carbonatos a partir de fluidos diagenéticos enriquecidos en ^{18}O . La deshidratación de minerales del grupo de las arcillas y la desestabilización de hidratos de metano son procesos que producen fluidos enriquecidos en ^{18}O (Peckmann & Thiel, 2004), con la particularidad de que ambos han sido observados y descritos en diferentes áreas del Golfo de Cádiz (Hensen et al., 2007; Somoza et al., 2003).

Los análisis de compuestos orgánicos realizados a los diferentes carbonatos autigénicos recuperados del fondo marino del Golfo de Cádiz muestran que se ha producido conservación de la materia orgánica y de una gran variedad de compuestos en su interior. Se han detectado, aunque en bajas concentraciones, lípidos biomarcadores de la oxi-

dación anaeróbica de metano en brechas litificadas (Stadnitskaia et al., 2008) y en costras (Niemann et al., 2006). Sin embargo, los procesos de oxidación y degradación que han sufrido en general todas las muestras recuperadas han enmascarado y/o disminuido el contenido en determinados compuestos que pueden considerarse diagnósticos de la actividad de arqueas que oxidan el metano en condiciones anaeróbicas y de bacterias reductoras de sulfatos. En el caso de las chimeneas, se puede apreciar en los cromatogramas una línea base asociada con una mezcla compleja de hidrocarburos, lo que impide la identificación de otros compuestos, y sugiere que estos hidrocarburos han sufrido degradación bajo condiciones oxidantes (Merinero et al., 2008c).

Otro rasgo que comparten los distintos tipos de carbonatos autigénicos del Golfo de Cádiz es la presencia, en todos ellos, de pirita. Su principal morfología es framboidal aunque también es común la pirita euhedral. En las brechas litificadas, la pirita con morfología framboidal se presenta formando alineaciones paralelas a las paredes del carbonato, mientras que en las costras lo hace de manera diseminada y aislada, siendo escasas las asociaciones en forma de racimos o poliframboides (Magalhaes, 2007;

Martín-Puertas et al., 2006). En el caso de las chimeneas, la presencia de pirita autigénica en su interior es uno de sus rasgos más representativos. Estos minerales suelen rellenar la porosidad generada tanto en el interior de las conchas de los foraminíferos como entre clastos en el interior de la matriz. Aunque su morfología más común es la framboidal, también se han descrito morfologías euhedrales y masivas (Merinero et al., 2009a). Los framboides suelen agruparse formando racimos de framboides (poliframboides) y espectaculares texturas multiframboidales (Merinero et al., 2008a) como puede apreciarse en la figura 3. También es necesario destacar que tanto en las chimeneas como en los otros tipos de carbonatos, la pirita ha sufrido una transformación pseudomórfica a oxihidróxidos de hierro con conservación de tamaños, morfologías, hábitos y hasta enriquecimiento en determinados metales (Merinero et al., 2008a).

Esta mayor abundancia relativa que presentan las chimeneas en grupos de framboides con respecto a los otros tipos de carbonatos tiene muchas implicaciones a la hora del estudio de las mismas: (1) es posible realizar estudios consistentes y válidos desde el punto de vista estadístico (distribuciones de tamaños, inferencia de condiciones redox, etc.) y obtener de esa manera importante información acer-

ca de las condiciones de formación, no siendo posible en otras muestras por la escasez o la baja concentración de framboides; (2) la concentración y el enriquecimiento en metales es mayor en las chimeneas posiblemente debido a la presencia de framboides que, como se ha visto anteriormente, favorecen la incorporación de los mismos a la pirita cuando presenta esta morfología; (3) la posible conservación de restos de origen biológico asociados a las morfologías framboidales es mayor en el caso de las chimeneas, y por lo tanto es mayor su potencial para contener biomarcadores de la actividad de los microorganismos implicados en su formación.

Existen varios trabajos publicados que confirman estas implicaciones, en concreto las dos primeras. En varios trabajos se ha abordado el estudio de la pirita framboidal y de los oxihidróxidos de hierro pseudomorfs presentes en chimeneas de carbonatos del Golfo de Cádiz, destacando la historia de nucleación, crecimiento y oxidación de la pirita framboidal formada en el interior de las chimeneas (Merinero et al., 2009a) y el enriquecimiento en metales de las chimeneas debido principalmente a su incorporación a la pirita framboidal durante su crecimiento (Merinero et al., 2009b). El primero de los trabajos está basado en el estudio de la distribución de tamaños de cristales y framboides, a partir del cual es posible establecer la historia de nucleación y crecimiento de los mismos (Eberl et al., 1998). Este método se basa en el estudio de la morfología que presentan las distribuciones de tamaños cristalinicos y su variación durante el crecimiento de poblaciones de cristales a partir de parámetros estadísticos (media y varianza de los logaritmos naturales de la frecuencia de tamaños observados). Dicho método se aplicó a diferentes tipos de poblaciones de framboides y cristales euhedrales de pirita y oxihidróxidos de hierro (Merinero et al., 2009a), siendo su principal conclusión que el crecimiento de la pirita se produjo inicialmente en un sistema abierto y que continuó posteriormente en sistema cerrado mediante disolución de los ejemplares de menor tamaño (maduración de Ostwald). Como consecuencia del crecimiento en sistema cerrado se formaron una serie de texturas, incluyendo recrecimientos alrededor de los framboides y los denominados framboides reemplazados, los cuales pierden los microcristales internos que son reemplazados por texturas masivas (Merinero et al., 2009a). Durante dicha etapa de crecimiento es posible que se produjeran los procesos de homogeneización y de evolución textural mediante los cuales, y

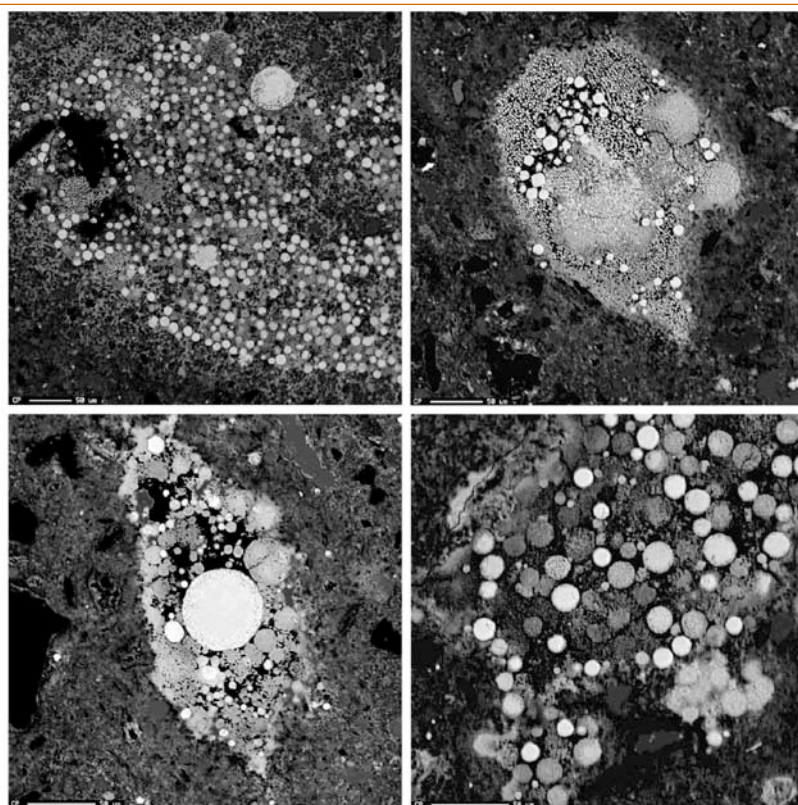


fig. 3. Imágenes SEM de agrupaciones poli y multiframboidales en el interior de chimeneas de carbonatos (Merinero et al., 2008a; 2009a).

de manera progresiva, los framboides van perdiendo su textura interna, desarrollan caras e inclusiones internas paralelas a las caras y finalmente se convierten en cristales euhedrales (Merinero *et al.*, 2006, 2008a). Las condiciones redox de formación también pueden ser inferidas a partir de las distribuciones de tamaños de los framboides, y más concretamente de la relación entre tamaño medio y varianza de una población (Wilkin *et al.*, 1996). Los tamaños medios observados varían entre 8 y 16 μm , mientras que la varianza lo hace entre 2 y 8 μm , lo que indica que su formación se produjo bajo columna de agua óxica con la posibilidad de que algunas muestras (las de menor varianza y tamaño medio) lo hicieran en una columna de agua subóxica (Merinero *et al.*, 2009b).

En los estudios sobre enriquecimiento de metales en las chimeneas, se compararon las concentraciones de los mismos con determinados patrones para muestras formadas en ambientes anóxicos (por ejemplo la composición media de las pizarras o la composición media de las rocas corticales; Merinero *et al.*, 2009b). En este caso se observaron enriquecimientos en todos los elementos, siendo el U, Mo, Co y V (indicadores de formación en condiciones anóxicas) los que presentan factores de enriquecimiento mayores. Aunque la reducción bacteriana de sulfatos es un proceso que facilita la incorporación de determinados metales a la estructura de los sulfuros de hierro, la formación de una gran cantidad de framboides de pirita en el interior de las chimeneas es la principal propuesta para explicar los enriquecimientos observados (Merinero *et al.*, 2009b). También se han sugerido diversos posibles orígenes para el Fe que forma parte de las chimeneas: (1) movilización de hierro presente en minerales detríticos presentes en los sedimentos circundantes; (2) a partir de fluidos hidrotermales procedentes de capas subyacentes; y (3) movilización biogénica de hierro en zonas externas de la cuenca y transporte hasta el interior por corrientes profundas (Merinero *et al.*, 2009b).

La futura aplicación de técnicas de microscopía de alta resolución al estudio de framboides y agrupaciones poli y multiframboidales puede arrojar nuevos datos sobre la asociación existente entre la formación de este tipo de morfologías en el interior de las chimeneas y la actividad biológica de microorganismos como las bacterias reductoras de sulfatos y las arqueas que oxidan el metano.

CONCLUSIONES

(1) Los cold-seep pueden considerarse análogos terrestres a aquellos ambientes donde se producen emisiones de metano a la atmósfera en Marte y Venus. En estos cuerpos planetarios se ha propuesto la formación de estructuras similares a los volcanes de fango, con la posibilidad de que exista consumo del mismo antes de su emisión. La expulsión de materiales procedentes de zonas internas en condiciones de baja temperatura tiene mucha importancia para futuros estudios astrobiológicos en Marte y Venus.

(2) Los minerales que se forman durante la emisión y posterior consumo del metano en los cold-seep, en especial carbonatos y pirita framboidal, poseen determinadas propiedades que heredan durante el proceso de formación y que pueden ser utilizadas posteriormente para su identificación. Por lo tanto pueden ser considerados geomarcadores de dicho ambiente y de los procesos de oxidación de metano y reducción de sulfatos, y por lo tanto de la actividad de los microorganismos que controlan y dirigen dichos procesos.

(3) El Golfo de Cádiz constituye un lugar destacado dentro de los cold-seep. Esto se debe tanto a su configuración geológica, con una gran variedad de procesos de emisión de metano y generación de estructuras de fondo marino (volcanes de fango, *pockmarks*, montículos de carbonato, etc.), como a la formación de una gran cantidad de carbonatos con morfología de chimeneas.

(4) Las propiedades mineralógicas, geoquímicas y texturales observadas en las chimeneas del Golfo de Cádiz y la pirita framboidal formada en su interior pueden considerarse diagnósticas del ambiente de formación (emisión y oxidación de metano) y pueden, por lo tanto, utilizarse junto con la detección de determinados compuestos orgánicos en su interior como indicadores de la actividad del consorcio de microbios que inducen los procesos de precipitación mineral.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del grupo de investigación "Procesos metalogénéticos en sistemas magmáticos e hidrotermales" (CAM-UCM) y del estudio de análogos terrestres para la exploración de Marte del Centro de Astrobiología. Parte de este trabajo se ha desarrollado dentro del marco de proyectos internacionales de la Fundación Europea de la Ciencia (European Science Foundation)

EuroCORE-EuroMARGINS: "MOUNDFORCING Forcing of carbonate mounds and deep water coral reefs along the NW European continental margin" (01-LEC-EMA06F, REN-2002-11668-E-MAR) y "MVSEIS Control tectónico, estructura profunda y emisiones submarinas de hidrocarburos en el Golfo de Cádiz" (01-LEC-EMA24F, REN-2002-11669-E-MAR), ambos dirigidos en España por el Dr. Luis Somoza Losada. Agradecemos al Instituto Oceanográfico de Málaga y al Dr. Víctor Díaz del Río en su nombre, por la accesibilidad a datos y muestras de chimeneas, costras y brechas, y al Instituto Geológico y Minero por poner a nuestra disposición sus equipos de investigación.

REFERENCIAS

- Allen, C.C., Oehler D.Z. & Baker D.M. (2009) Mud volcanoes – a new class of sites for geological and astrobiological exploration of Mars. 40 Lunar Planet. Sci. Conf., Abstract 1749.
- Aloisi, G., Pierre, C., Rouchy, J.-M., Foucher, J.-M., Woodside, J. & The Medinaut Scientific Party (2000) Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 321-338.
- Atreya, S.K., Wong, A.S., Renno, N.O., Farrell, W.M., Delory, G.T., Sentman, D.D., Cummer, S.A., Marshall, J.R., Rafkin, S.C.R. & Catling, D. (2006) Oxidant enhancement in Martian dust devils and storms: implications for life and habitability. *Astrobiol.* 6, 439-450.
- , Mahaffy, P.R. & Wong, A.S. (2007) Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planet. Space Sci.* 55, 358-369.
- Berner, R.A. (1969) The synthesis of framboidal pyrite. *Econ. Geol.* 64, 383-384
- Dai, S., Hou, X., Ren, D. & Tang, Y. (2003) Surface analysis of pyrite in the N° 9 coal seam, Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China, using high-resolution time-of-flight secondary ion mass-spectrometry. *Int. J. Coal Geol.*, 55, 139-150.
- Dai, Z.R. & Bradley, J.P. (2001) Iron-nickel sulphides in anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3601-3612
- 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.
- Donald, R. & Southam, G. (1999) Low tempe-

- rature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulphide to pyrite. *Geochim Cosmochim Acta* 63, 2019-2023
- Eberl, D.D., Drits, V.A. & Srodón, J. (1998) Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *Amer. J. Sci.*, 298, 499-533.
- Elvert, M., Suess, E., Greinert, J. & Whiticar, M.J. (2000) Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Org. Geochem.* 31, 1175-1187.
- Farrand, M. (1970) Framboidal sulphides precipitated synthetically. *Mineral. Deposita*, 5, 237-247.
- Fernández-Puga, M.C., Vázquez, J.T., Somoza, L., Díaz del Río, V., Medialdea, T., Mata, M.P. & León, R. (2007) Gas-related morphologies and diapirism in the Gulf of Cádiz. *Geo-Mar. Lett.* 27, 213-221.
- Folk, R.L. (2005) Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: Textural evidence. *J. Earth Syst. Sci.* 114, 369-374.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. & Giuranna, M. (2004) Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758-1761.
- Fortes, A.D. & Grindrod, P.M. (2006) Modelling of possible mud volcanism on Titan. *Icarus* 182, 550-558.
- Genge, M.J., Bradley, J., Engrand, C., Gounelle, M., Harvey, R.P. & Grady, M.M. (2001) The petrology of fine-grained micrometeorites: evidence for the diversity of primitive asteroids. *Lunar Planet. Sci.* 32, 1546.
- Hensen, C., Nuzzo, M., Hornibrook, E., Pinheiro, L.M., Bock, B., Magalhaes, V.H. & Bruckmann, W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz: indications for hydrothermal imprint. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 1232-1248.
- Hinrichs, K.-U. & Boetius, A. (2002) The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. En: G. Wefer, D. Billett, D. Hebbeln, B.B. Jørgensen, M. Schlüter & T. Van Weering (eds.) *Ocean Margin Systems*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 457-477.
- Hueso, R. & Sánchez-Lavega, A. (2006) Methane storms on Saturn's moon Titan. *Nature*, 442, 428-431.
- Kohn, M.J., Riciputi, L.R., Stakes, D. & Orange, D.L. (1998) Sulphur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization? *Am. Mineral.* 83, 1454-1468.
- Kopf, A.J. (2002) Significance of mud volcanism. *Rev. Geophys.* 40, 1005.
- León, R., Somoza, L., Medialdea, T., Gonzalez, F.J., Díaz-del-Río, V., Fernandez-Puga, M.C., Maestro, A. & Mata, M.P. (2007) Sea-floor features related to hydrocarbon seeps in deepwater carbonate-mud mounds of the Gulf of Cádiz: from mud flows to carbonate precipitates. *Geo-Mar. Lett.*, 27, 237-247.
- Love, L.G. (1957) Microorganisms and the presence of syngenetic pyrite. *Geol. Soc. [London] Quart. J.* 113, 429-440.
- (1962) Biogenic primary sulphide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate. *Econ. Geol.* 57, 350-366.
- (1965) Micro-organic material with diagenetic pyrite from the lower Proterozoic Mount Isa shale and a Carboniferous shale. *P. Yorks. Geol. Soc.*, 35, 187-201.
- & Amstutz, G.C. (1966) Review of microscopic pyrite from the Devonian Chatanooga shale and Rammelsberg Banderz. *Fortschr. Mineral.*, 43, 273-309.
- , Al-Kaisy, A.T.H., Brockley, H. (1984) Mineral and organic material in matrices and coatings of framboidal pyrite from Pennsylvanian sediments, England. *J. Sediment. Petrol.*, 54, 869-876.
- Luff, R., Wallmann, K., Aloisi, G., (2004) Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth Planet. Sci. Lett.* 221, 337-353.
- Lunine, J.I. (2005) The surface of Titan in the midst of the Cassini mission. *Bull. Am. Astron. Soc.* 37, Abstract 53.01.
- MacLean, L.C.W., Tyliszczak, T., Gilbert, P., Zhou, D., Pray, T.J., Onstott, T.C. & Southam, G. (2008) A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. *Geobiology* 6, 471-480.
- Magalhães, V.H. (2007) Authigenic carbonates and fluid escape structures in the Gulf of Cadiz. Tesis Doctoral, Universidad de Aveiro (Portugal), 421 pp.
- Maldonado, A., Somoza, L. & Pallarés, L. (1999) The Betic orogen and the Iberian-African boundary in the Gulf of Cadiz: geological evolution (central North Atlantic). *Mar. Geol.*, 155, 9-43.
- Martínez-Frías, J., Lazaro, E. & Esteve-Núñez, A. (2007) Geomarkers versus biomarkers: paleoenvironmental and astrobiological significance. *Ambio*, 36, 425-426.
- Martín-Puertas, C., Fernández-Puga, M.C., Mata, M.P., Vázquez Garrido, J.T., Díaz del Río, V. & Somoza, L. (2006) Naturaleza de la brecha fangosa de volcanes de fango del Golfo de Cádiz: sistema diapírico del Guadalquivir y zona Tasyo. *Rev. So. Geol. España*, 19, 257-270.
- Mata, M.P., Taberner, C., Julia, R., Teagle, D.A.H., Rejas, M., de Giber, J.M., Alfonso, P., Perez-Outeiral, F., Díaz-del-Río & V., Somoza, L. (2005) Microbial-mediated carbonates in the Gulf of Cádiz: data of Iberico, Hespérides, Cornide and Fila de Hormigas. *EGU Geophys. Res. Abstr.* 7, A-04528.
- Mazzini, A. (2009) Mud volcanism: Processes and implications. *Mar. Pet. Geol.* (In press).
- , Aloisi, G., Akhmanov, G.G., Parnell, J., Cronin, B.T. & Murphy, P. (2005) Integrated petrographic and geochemical record of hydrocarbon seepage on the Vøring Plateau. *J. Geol. Soc. Lond.*, 162, 815-827.
- Medialdea, T., Vegas, R., Somoza, L., Vázquez, J.T., Maldonado, A., Díaz-del-Río, V., Maestro, A., Córdoba, D. & Fernández-Puga, M.C. (2004) Structure and evolution of the "Olistostrome" complex of the Gibraltar Arc in the Gulf of Cádiz (eastern Central Atlantic): evidence from two long seismic cross-sections. *Mar. Geol.*, 209, 173-198.
- Merinero, R. (2008) Procesos mineralógicos y geoquímicos en chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos del Golfo de Cádiz: biogeomarcadores framboidales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 403 pp.
- , Lunar, R., Martínez-Frías, J., Somoza, L. & Díaz-del-Río, V. (2006) Iron-rich coccolidal microcrystals and framboids in submarine, methane-derived carbonate chimneys (Gulf of Cadiz, SW Iberian Peninsula): mineralogy, textures and astrobiological relevance. *EGU Geophys. Res. Abstr.* 8, 01382.
- (2008a). Iron minerals in hydrocarbon seeps related carbonates, Gulf of Cadiz (southwest Iberian Peninsula). *Mar. Petrol. Geol.* 25, 706-713.
- , Lunar, R. & Martínez-Frías, J. (2008b). Procesos de Oxidación, Pseudomorfismo y Disolución de Sulfuros de Hierro Presentes en Chimeneas Submarinas de Carbonatos Metanógenos del Golfo de Cádiz. *Macla* 9, 155-156.
- , -, Somoza, L., Menor-Salván, C., Ruiz-Bermejo, M., Díaz-del-Río, V. & Martínez-Frías, J. (2008c). Relación entre oxidación anaeróbica del metano y chimeneas de carbonatos autigénicos del Golfo de Cádiz: evidencias mineralógicas, geoquímicas y petrológicas. *Geo-Temas* 10, 981-984.
- , -, Díaz-del-Río, V. & Martínez-Frías, J. (2009a). Nucleation, growth and oxidation of framboidal pyrite associated with hydrocarbon-derived submarine chimneys: lessons learned from the Gulf of Cadiz. *Eur. J. Mineral.* (in press).
- , - & Martínez-Frías, J. (2009b). Fuentes y mecanismos de enriquecimiento en hierro y otros metales en chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos (Golfo de Cádiz, SO de la Península Ibérica). X Congreso Nacional de Geoquímica, Soria 2009.
- Mumma, M.J., Villanueva, G.L., Novak, R.E., Hewagama, T., Bonev, B.P. DiSanti, M.A.,

- Mandell, A.M. & Smith, M.D. (2009) Strong Release of Methane on Mars in Northern Summer 2003. *Science* 323 1041-1045.
- Niemann, H., Duarte, J., Hensen, C., Omeregíe, E., Magalhães, V.H., Elvert, M., Pinheiro, L.M., Kopf, A. & Boetius, A. (2006) Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 5336-5355.
- Nuzzo, M., Hornibrook, E., Hensen, C., Parkes, R.J., Cragg, B., Rinna, J., von Deimling, J.S., Sommer, S., Magalhães, V., Reitz, A., Bruckmann, W. & Pinheiro, L. (2008) Shallow Microbial Recycling of Deep-Sourced Carbon in Gulf of Cadiz Mud Volcanoes. *Geomicrobiol. J.* 25, 283-295.
- Oehler D.Z. & Allen, C.C. (2009) Mud volcanoes in the Martian lowlands: potential windows to fluid rich samples from depth. 40 Lunar Planet. Sci. Conf., Abstract 1034.
- Ohfuji, H. & Rickard, D. (2005) Experimental syntheses of framboids. A review. *Earth Sci. Rev.*, 71, 147-170.
- Pancost, R.D., Sinninghe-Damsté, J.S., De Lint, S., van der Maarel, M.J.E.C. & Gottschal, J.C. (2000) Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 1126-1132.
- Paull, C.K., Hecker, B., Commeau, R., Freeman-Lynde, R.P., Neumann, C., Corso, W.P., Golubic, S., Hook, J.E., Sikes, E. & Curray, J. (1984) Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science*, 226, 965-967.
- Peckmann, J. & Thiel, V. (2004) Carbon cycling at ancient methane seeps. *Chem. Geol.*, 205, 443-467.
- , Little, C.T.S., Gill, F. & Reitner, J. (2005) Worm tube fossils from the Hollar Mound hydrocarbon-seep deposit, Middle Devonian, Morocco: Palaeozoic seep-related vestimentiferans? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 227, 242-257.
- Popa, R., Kinkle, B. & Badescu, A. (2004) Pyrite framboids as biomarkers for iron-sulphur systems. *Geomicrobiol. J.*, 21, 193-206.
- Pósfai, M., Buseck, P.R., Bazylinski, D.A. & Frankel, R.B. (1998) Reaction sequence of iron sulphide minerals in bacteria and their use as biomarkers. *Science* 280, 880-883
- , Cziner, K., Márton, E., Márton, P., Buseck, P.R., Frankel, R.B. & Bazylinski, D.A. (2001) Crystal-size distributions and possible biogenic origin of Fe sulphides. *Eur. J. Mineral.*, 13, 691-703.
- Rejas, M., Taberner, C., Schouten, S., de Baas, P., Mata, M.P., de Giber, J.M., Díaz-del-Río, V. & Somoza, L. (2005) Microbial-mediated carbonates in the Gulf of Cádiz: data of Iberico, Hespérides, Cornide and Fila de Hormigas. *EGU Geophys. Res. Abstr.* 7, A-03144.
- Ritger, S., Carson, B. & Suess, E. (1987) Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 98, 147-156.
- Russell, M.J. & Hall, A.J. (1997) The emergence of life from monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *J. Geol. Soc.* 154, 377-402.
- , Daia, D. & Hall, A.J. (1998) The emergence of life from FeS bubbles at alkaline hot springs in an acid ocean. En: Weigel, J. & Adams, M.W. (eds.) *Thermophiles: The Keys to Molecular Evolution and the Origin of Life?* Taylor and Francis, London, 77-126.
- Rust, G.W. (1935) Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, southeastern Missouri. *J. Geol.* 43, 398-426.
- Scheiing, M.H., Gluskoter, H.J. & Finkelman, R.B. (1978) Interstitial networks of kaolinite within pyrite framboids in the Meigs Creek coal of Ohio. *J. Sediment. Petrol.*, 48, 723-732.
- Schieber, J. (2002) The role of an organic slime matrix in the formation of pyritized burrow trails and pyrite concretions. *Palaio*, 17, 104-109.
- Schneiderhöhn, H. (1923) Chalkographische untersuchung des mansfelder Kupferschiefers. *N. Jb. Miner. Geol. Palaönt.* 47, 1-38.
- Schoonen, M.A.A. (2004) Mechanisms of sedimentary pyrite formation. En: J.P. Amend, K.J. Edwards & T.W. Lyons (eds.) *Sulphur Biogeochemistry - Past and present.* *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 379, Boulder, Colorado, 117-134.
- Sibuet, M. & Olu, K. (1998) Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Res. Pt. II* 45, 517-567.
- Skinner, J.A. & Mazzini, A. (2009) Martian mud volcanism: Terrestrial analogs and implications for formational scenarios. *Mar. Pet. Geol.* (in press).
- Somoza, L., Díaz-del-Río, V., León, R., Ivanov, M., Fernández-Puga, M.C., Lobato, A., Maestro, A., Hernández-Molina, F.J., Gardner, J.M., Rodero, J., Pinheiro, L.M., Vázquez, J.T., Medialdea, T. & Fernández-Salas, L.M. (2003) Seabed morphology and hydrocarbon seepage in the Gulf of Cádiz mud-volcano area: Acoustic imagery, multibeam and ultra-high resolution seismic data. *Mar. Geol.* 195, 153-176.
- Stadnitskaia, A., Ivanov, M.K., Blinova, V., Kreulen, R. & Van-Weering, T.C.E. (2006) Molecular and carbon isotopic variability of hydrocarbon gases from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic. *Mar. Petr. Geol.*, 23, 281-296.
- , Ivanov, M.K. & Sinninghe Damsté, J.S. (2008) Application of lipid biomarkers to detect sources of organic matter in mud volcano deposits and post-eruptional methanotrophic processes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic. *Mar. Geol.* 255, 1-14,
- Teichert, B., Bohrmann, G. & Suess, E. (2005) Chemohierms on Hydrate Ridge - Unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 227, 67-85.
- Thomas, C., Picaud, S., Mousis, O. & Ballenegger, V. (2009) A theoretical investigation of the influence of clathrate hydrates on the atmosphere of Mars. 40 Lunar Planet. Sci. Conf., Abstract 1264.
- Watson, J.H.P. & Ellwood, D.C., Qixi-Deng, M., Mikhalovsky, S., Hayter, C.E. & Evans, J. (1995) Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS. *Miner. Eng.*, 8, 1097-1108.
- , Croudace, I.W., Warwick, P.E., James, P.A.B., Charnock, J.M. & Ellwood, D.C. (2001) Adsorption of radioactive metals by strongly magnetic iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria. *Sep. Sci. Tech.*, 36, 2571-2607.
- West, R.A., Brown, M.E., Salinas, S.V., Bouchez, A.H. & Roe, H.G. (2005) No oceans on Titan from the absence of near-infrared specular reflection. *Nature* 436, 670-672.
- Whiticar, M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161, 291-314.
- Wignall, P.B. & Newton, R. (1998) Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *Am. J. Sci.*, 298, 537-552.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L. & Brantley, S.L. (1996) The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3897-3912.
- , Arthur, M.A. & Dean, W.E. (1997) History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, 517-525.
- Wong, A.S., Atreya, S.K. & Encrenaz, T. (2003) Chemical marker of possible hot spots on Mars. *J. Geophys. Res.* 108, 5026
- Zolensky, M.E. & Thomas, K.L. (1995) Iron and iron-nickel sulphides in chondritic interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4707-4712.