

Los fenómenos de infiltración y expulsión “fría” (*cold seepage*) de fluidos sedimentarios (gas, agua, salmueras, petróleo y lodo) han sido descritos tanto en ambientes submarinos como subaéreos, y suponen una contribución de gases invernadero, principalmente metano, a los océanos y a la atmósfera. En el fondo marino, la descarga de los fluidos origina depósitos de carbonatos y barita, charcas de salmuera, depósitos de sapropel, hidratos de metano, volcanes de lodo y de asfalto y pockmarks. Además, sustentan complejas comunidades bióticas quimiosintéticas. En ocasiones existe una correspondencia entre la infiltración y escape de fluidos y los yacimientos de hidrocarburos en el subsuelo marino. Estos fenómenos tienen lugar tanto en márgenes pasivos, incluyendo plataformas y taludes continentales, como en márgenes activos, especialmente en prismas de acreción. Las reacciones microbianas producen mineralizaciones de carbonatos, (calcita, aragonito) y dolomita, acompañados por pirita. La precipitación de estos minerales se atribuye a las reacciones acopladas de oxidación anaeróbica del metano y de reducción del sulfato marino. En algunos casos ocurre una precipitación de barita como consecuencia de la reacción entre los fluidos emanados, ricos en bario, y el agua de mar, rica en ión sulfato, siendo éste el posible origen de algunos depósitos estratiformes de barita del Paleozoico.

Seepage of cold fluids (gas, water, brine, oil and fluidized mud) takes place in submarine and subaerial conditions, and implies a contribution of greenhouse gases, mainly methane, to the oceans and, eventually, to the atmosphere. Offshore, cold seeps produce carbonate and barite deposits, brine pools, sapropelic sediments, gas hydrates, mud and asphalt volcanism and pockmarks. In addition, they sustain complex ecosystems based on chemosynthesis. In some cases, there is a connection between cold seepage and sub-seafloor oil reservoirs. Submarine fluid seepage occurs both in passive margins, including continental shelves and slopes, and active, subduction-related margins, especially in the accretionary prism. Microbially-mediated reactions produce deposits of carbonates (calcite, aragonite and dolomite) accompanied by disseminated pyrite. The precipitation of such minerals is attributed to the coupled reactions of anaerobic oxidation of methane (AOM) and reduction of seawater sulfate. Frequently, barite precipitation takes place as a consequence of the reaction between barium-rich, reducing seep fluids and sulfate-rich seawater. This reaction has been invoked as the possible origin for many stratiform barite deposits of Paleozoic age.

Infiltración y Escape de Fluidos Sedimentarios en el Fondo Marino: Estructuras y Procesos de Mineralización

/ CARLES CANET (*), ROSA MARÍA PROL LEDESMA

Dpto. de Recursos Naturales, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México D.F., México

INTRODUCCIÓN

Los fenómenos de infiltración y expulsión “fría” (*cold seepage*) de fluidos sedimentarios como gas, agua y salmueras, petróleo y lodo fluidizado, han sido profusamente descritos tanto en ambientes submarinos como subaéreos, e implican una intensa actividad geológica, geoquímica, térmica y biológica (p.e., Dando y Hovland, 1992; Milkov, 2000; Milkov et al., 2004; Jerosch et al., 2007). Dichos fenómenos suponen una considerable contribución de gases invernadero (metano y CO₂) y de carbono fósil a los océanos y a la atmósfera (Milkov, 2000; Etiope y Klusman, 2002; Etiope et al., 2004; Judd, 2004; Milkov et al., 2004; Jerosch et al., 2007). Si la expulsión tiene lugar en un contexto subaéreo o submarino de poca profundidad, de hasta algunos cientos de metros, los gases o parte de ellos son incorpora-

dos a la atmósfera. Por otro lado, en contextos submarinos de gran profundidad la mayor parte del gas se disuelve y dispersa en la columna de agua, o bien es incorporado a los hidratos de gas y acumulado en el sedimento (Clark et al., 2003; Damm y Budéus, 2003; Milkov et al., 2003; Schmale et al., 2005; McGinnis et al., 2006). En consecuencia, su potencial aprovechamiento como recurso energético (Collett y Kuuskraa, 1998), así como sus efectos sobre el clima (p.e., Hovland y Judd, 1988; Judd et al., 1997), han despertado un fuerte interés en la comunidad científica.

Cuando los fenómenos de expulsión de fluidos tienen lugar en el fondo marino, éstos se manifiestan conspicuamente en los perfiles acústicos, de ecosonda, como plumas o flares en la columna de agua (fig. 1). Estas plumas se pueden definir, de acuerdo con Greinert et al.

(2006), como la manifestación hidroacústica de la presencia de burbujas en la columna de agua, y se deben a la intensa dispersión (backscatter) de la señal acústica producida por las burbujas.

En el fondo marino, la descarga de los fluidos en áreas discretas conocidas como *cold seeps* origina montículos y pavimentos cementados por carbonatos autigénicos y barita (fig. 2), charcas de salmueras, depósitos de sapropel e hidratos de metano, y sustenta comunidades bióticas quimiosintéticas complejas (Milkov, 2000; Dupré et al., 2007; Jerosch et al., 2007).

Las principales expresiones batimétricas de la expulsión de fluidos en el fondo marino son los volcanes de lodo y los pockmarks (fig. 1). Estos últimos son depresiones de forma circular a oval, similares a pequeños cráteres, típicamente de dimensiones métricas a

palabras clave: Volcán de Lodo, Infiltración Fría, Oxidación Anaeróbica de Metano, Barita, Calcita Magnesiana.

key words: Mud Volcano, Cold Seeps, Anaerobic Oxidation of Methane (AOM), Barite, High-Magnesium Calcite.

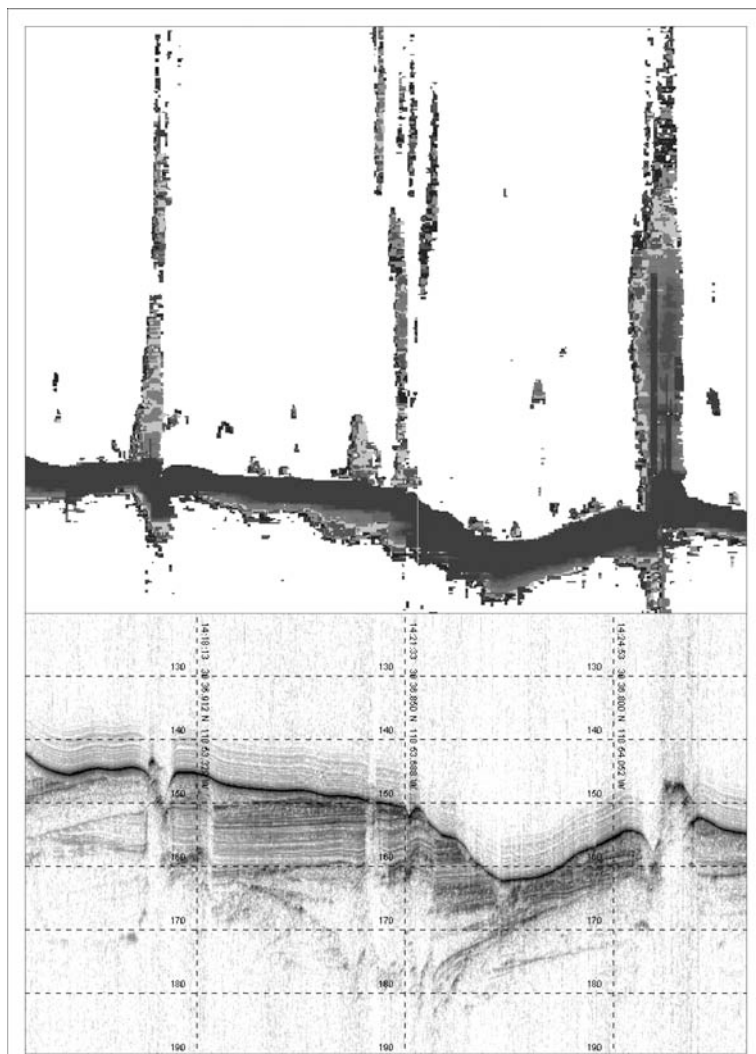


fig 1. Ejemplos de columnas de burbujas (flares) captadas con una ecosonda de 18 KHz, con el correspondiente perfil hidroacústico del subsuelo marino obtenido con un perfilador paramétrico TOPAS. La escala horizontal es aproximada; la escala vertical en milisegundos (de "ida y vuelta", velocidad estimada: 1500 m·s⁻¹). Localidad: Cuenca de Wagner, Norte del Golfo de California, México. Las columnas de burbujas surgen de pequeñas depresiones batimétricas de tipo pockmark, y se observa que los sedimentos que hay inmediatamente por debajo están saturados en gas (pérdida brusca de reflectores o blanking).

decamétricas, desarrolladas sobre fondos marinos fangosos, tanto de forma aislada como en pequeños grupos, en ocasiones alineados (King y MacLean, 1970; Hovland, 1981).

VOLCANES DE LODO

Los volcanes de lodo son la expresión superficial del emplazamiento somero o intrusión de un diapiro de lodo que se abre camino hasta irrumpir la superficie del fondo marino, produciendo acumulaciones del lodo fluidizado que va siendo extruído a través de fallas y fracturas (Milkov, 2000; Dupré et al., 2007; Jerosch et al., 2007).

Los volcanes de lodo son grandes estructuras de morfología cónica-plana de dimensiones muy superiores a los pockmarks, pues alcanzan algunos km de diámetro y decenas de m de altura.

Su superficie es montuosa e irregular, suele estar atravesada por coladas de lodo y localmente presenta estructuras menores de escape de fluidos, como son los conos de lodo conocidos como grifones (Milkov, 2000). Normalmente, los volcanes de lodo están rodeados por una depresión delimitada por fallas circulares y los sedimentos que hay debajo de ellos están saturados de gas (Milkov, 2000).

La extrusión de lodo y fluidos ocasiona la acumulación en el fondo marino de brechas de lodo (*mud breccias*), las cuales contienen clastos de roca en cantidades variables (Robertson, 1996; Milkov, 2000; Pinheiro et al., 2003; Dupré et al., 2007).

Otras estructuras relacionadas son los volcanes de asfalto o chapopote, los cuales fueron descubiertos en el SE

del Golfo de México, frente a Campeche (MacDonald et al., 2003). Éstos producen flujos de asfalto, muy parecidos por su aspecto a coladas de lava, asociados a depósitos de hidratos de gas y a zonas de escape de gas y petróleo (fig. 2D).

DISTRIBUCIÓN Y CONTEXTO TECTÓNICO

La expulsión de fluidos sedimentarios tiene lugar tanto en márgenes pasivos, incluyendo plataformas continentales, taludes y llanuras abisales de mares epicontinentales, como en márgenes activos, especialmente en prismas de acreción y en márgenes afectados por rifting (Robertson, 1996; Milkov, 2000; Dupré et al., 2007). Se han descrito volcanes de lodo frente a las costas de Barbados y Trinidad (Lance et al., 1998), en los golfos de México (Joye et al., 2004; MacDonald et al., 2004), de Guinea y de Cádiz (Pinheiro et al., 2003), y en los mares de Barents, Caspio, Negro y Mediterráneo, a profundidades de hasta 3.500 m (Milkov, 2000 y referencias citadas).

Otras zonas con escape activo de gas se hallan a lo largo de los márgenes de subducción y en cuencas de ante-arco de Cascadia, Oregon y Washington (Ritger et al., 1987; Suess et al., 1999), de Costa Rica (Han et al., 2004), de Nueva Irlanda, Papúa Nueva Guinea (Schmidt et al., 2002), del E del Mediterráneo (Aloisi et al., 2004), y de Nankai, Japón (Ashi et al., 2002), así como en el margen transcurrente de California Central (Stakes et al., 1999) y del Norte del Golfo de California (Canet et al., 2010). También se ha descrito esta actividad en márgenes pasivos, especialmente en el Mar Negro (Peckmann et al., 2001; Michaelis et al., 2002), en la isla de Baffin, Canadá (Matsumoto, 1990) y en el Mar de Barents (Milkov et al., 2004).

Además de los descubrimientos realizados en mares y océanos, se han reconocido abundantes depósitos fósiles de sedimentos formados debido a la expulsión de fluidos sedimentarios. Por ejemplo, Cavagna et al. (1999) describieron una formación de calizas de edad terciaria en Montferrato, Italia, derivadas de la emisión de metano al fondo marino. Otros depósitos del mismo origen, pero de distintas edades, descubiertos en Neuquén, Argentina, consisten en biohermos estromatolíticos de edad jurásica (Gómez-Pérez, 2003). En Colorado y otros estados del Oeste de EUA, los montículos carbonatados conocidos como los Tepee Buttes, de edad

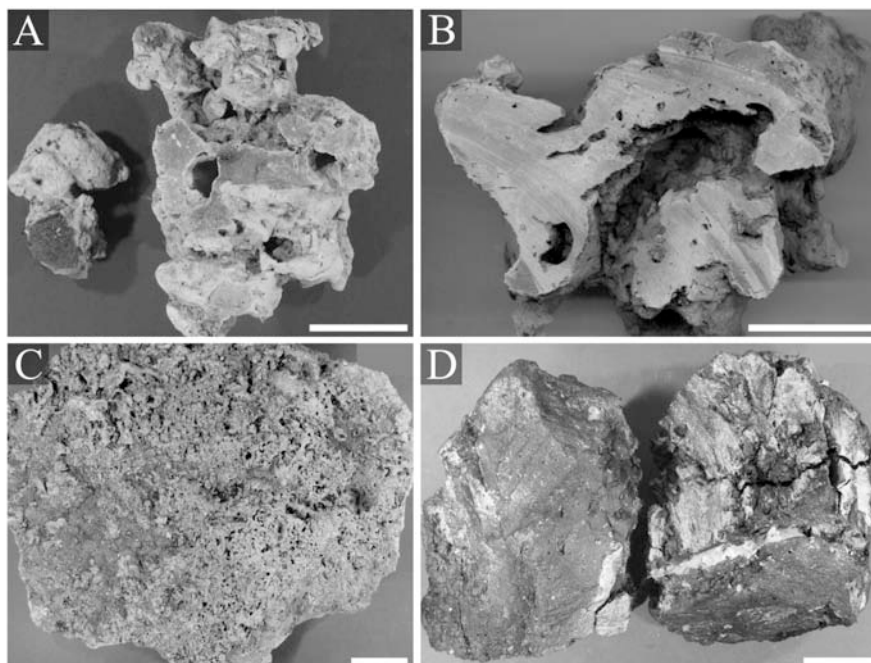


fig. 2. Fotografías de carbonatos autigénicos y brea procedentes de zonas de infiltración de metano del Golfo de México. Barra de escala: 5 cm. (A) y (B) Concreciones de mudstone del subsuelo marino del Green Canyon, Norte del Golfo de México. Nótese la porosidad cavernosa parcialmente rellena de brea. (C) Losa de mudstone formada como pavimento del fondo marino en la misma localidad. (D) Fragmentos de brea o chapopote producidos por vulcanismo de asfalto cerca del Banco de Campeche, al Sur del Golfo de México.

Cretácico tardío, representan antiguos depósitos de infiltración de metano formados a lo largo de fallas del basamento (Kauffman et al., 1996). Aunque los ejemplos del Paleozoico son extremadamente escasos (Peckmann y Thiel, 2004), el origen de algunos depósitos paleozoicos de barita estratiforme se atribuye a la expulsión de fluidos fríos, reducidos, y ricos en hidrocarburos y en bario (Torres et al., 2003).

CAUSAS DE LA EXPULSIÓN DE FLUIDOS SEDIMENTARIOS

Para que se desencadene una expulsión de fluidos suficientemente vigorosa como para originar vulcanismo de lodo es necesaria la combinación de dos factores (Milkov, 2000): una elevada tasa de sedimentación y una compresión tectónica lateral. De este modo, las características geológicas que típicamente reúnen las zonas con este tipo de actividad son: (a) una secuencia sedimentaria potente, que incluya capas arcillosas de comportamiento plástico, (b) gas a sobrepresión en estratos sedimentarios subyacentes subcompactados, y (c) fallas de origen tectónico o diapírico que puedan servir como canales de ascenso de los fluidos (Milkov, 2000; Dupré et al., 2007). De hecho, en los márgenes activos, se ha demostrado que la distribución de las estructuras de eyección de lodo está tectónicamente controlada y la expulsión de los fluidos es provocada por esfuerzos tectónicos de compresión

(Moore y Vrolijk, 1992; Robertson, 1996; Dupré et al., 2007; Hensen et al., 2007).

HIDRATOS DE METANO Y RECURSOS DE HIDROCARBUROS

Los hidratos de metano se encuentran en grandes cantidades en el permafrost, así como sobre el fondo marino y en los sedimentos subyacentes en márgenes continentales afectados por infiltración y escape de fluidos (p.e., Egorov et al., 1999). En ocasiones, las acumulaciones de hidratos de metano en el fondo marino producen rasgos batimétricos suficientemente prominentes como para que sean detectados por métodos hidroacústicos (MacDonald et al., 2003; Sassen et al., 2004).

Los hidratos de gas o clatratos son compuestos cristalinos de gases y agua, cuyas estructuras, similares a la del hielo, consisten en moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno que dejan cavidades, o estructuras de "jaula", en las que entran moléculas de gas (Sloan, 1998). Los hidratos de gas naturales forman varias estructuras cristalinas, diferentes por la geometría de las estructuras de "jaula" y, consecuentemente, por su simetría. De este modo, se reconocen los tipos I y II, de simetría cúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}n$ y $Fd\bar{3}m$, respectivamente, y el tipo H, de simetría hexagonal y grupo espacial $P6_3/mmm$ (Takeya et al., 2006 y referencias citadas).

Las condiciones de presión y temperatura afectan la estabilidad de los hidratos de metano en el fondo del mar (fig. 3) (Katz et al., 1959). Así, muchas plataformas continentales, con temperaturas del agua del mar alrededor de los 4°C, son favorables a su estabilidad y, por ende, a su acumulación, a profundidades a partir de ~400 m (p.e., Egorov et al., 1999). En el subsuelo marino, el progresivo incremento de temperatura que se produce al aumentar la profundidad, limita la zona de estabilidad de los hidratos de gas a los primeros cientos de metros, variando considerablemente el límite inferior de dicha zona en función del gradiente geotérmico (Chand et al., 2008).

Los depósitos marinos de hidratos de gas encierran enormes cantidades de hidrocarburos, principalmente de metano (Collett y Kuuskraa, 1998), aunque algunos estudios sugieren que sus reservas probables han sido muy sobreestimadas (Milkov, 2004). En cualquier caso, la desestabilización de los hidratos, causada por las fluctuaciones de la temperatura del agua cerca del fondo marino, libera cantidades importantes de metano a los océanos (Luff et al., 2004).

La correspondencia que existe en algunas áreas entre los sistemas de infiltración y escape de fluidos y los reservorios de hidrocarburos en el subsuelo marino, ha despertado el interés de las compañías petroleras (Macgregor, 1993). En efecto, en algunas zonas como el Golfo de México, la infiltración de hidrocarburos hacia el fondo marino es una manifestación de "fugas" en los

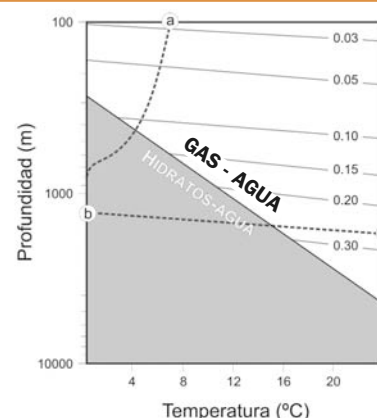


fig. 3. Diagrama de estabilidad de los hidratos de metano en ambientes submarinos (modificado de Katz et al., 1959). Las líneas continuas numeradas indican la solubilidad del metano en agua de mar (en mol %). La curva discontinua [A-B-C] muestra la variación de temperatura para una localidad del mar de Barents (Egorov et al., 1999): el segmento [A-B] indica la variación de la temperatura del agua de mar (el punto B corresponde al fondo marino en dicha localidad), y el segmento [B-C] indica el gradiente geotérmico en los sedimentos del subsuelo marino. La zona de estabilidad de los hidratos de metano se extiende, para este caso, entre el fondo marino (~1300 m) y el punto de intersección entre [B-C] y el límite del campo de estabilidad de los hidratos (~1500 m).

campos de petróleo del subsuelo marino (Sassen *et al.*, 2001), las cuales siguen preferentemente fallas originadas por tectónica salina (Macgregor, 1993). Dichas infiltraciones se distribuyen preferentemente alrededor de montes submarinos formados por el emplazamiento de domos salinos (Canet *et al.*, 2006). Por ello, la identificación de estas infiltraciones y sus productos en el fondo marino ha sido usado como un criterio de búsqueda de yacimientos de hidrocarburos en el Golfo de México (Pacheco-Muñoz *et al.*, 2005) y en sur del mar de China (Chen *et al.*, 2005).

COMUNIDADES BIÓTICAS

Los ambientes submarinos de infiltración y escape de fluidos se hallan profusamente colonizados por comunidades bióticas basadas en la quimiosíntesis, dependientes del metano y/o del azufre. Estos ecosistemas se caracterizan por la abundancia de tapices de Beggiatoa y de bivalvos, así como de gusanos pogonóforos que poseen bacterias simbióticas en sus tejidos (MacDonald *et al.*, 1990; Barry *et al.*, 1996; Sibuet y Olu, 1998; Levin, 2005). Además, el anélido Hesiocaeca methanicola, también conocido como el "methane ice worm", habita los agregados de hidrato de gas y se alimenta paciendo las colonias de bacterias quimiosintéticas (Fisher *et al.*, 2000).

PROCESOS DE MINERALIZACIÓN

Las reacciones microbianas que tienen lugar en las zonas de infiltración y escape de fluidos aumentan la alcalinidad y la actividad del ión sulfuro en el medio, lo que se traduce en la formación de mineralizaciones autígenicas compuestas esencialmente por carbonatos, como calcita y calcita magnesiana, aragonito y dolomita, acompañados por cantidades subordinadas de pirita (Wallmann *et al.*, 1997; Stakes *et al.*, 1999; Aloisi *et al.*, 2000; Peckmann *et al.*, 2001; Aloisi *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2006). La precipitación de estos minerales se atribuye a dos reacciones acopladas (Ritger *et al.*, 1987): (a) oxidación anaeróbica del metano descargado (AOM, por sus siglas en inglés), y (b) reducción del sulfato marino. La primera provoca un aumento en la alcalinidad y en estado de saturación del agua de mar respecto a los carbonatos, y la segunda libera ión sulfuro, el cual reacciona con el hierro de los minerales detríticos para producir pirita (Peckmann *et al.*, 2001). Estas reacciones se atribuyen a la actividad de las comunidades microbianas quimiosintéticas, y pueden expresarse resumidamente con la

siguiente ecuación (Aloisi *et al.*, 2000; Valentine y Reeburgh, 2000):



El proceso de precipitación microbiana de carbonatos con pirita ha sido descrito en la mayoría de las zonas de infiltración y escape de fluidos (Cavagna *et al.*, 1999; Aloisi *et al.*, 2000; Boetius *et al.*, 2000; Peckmann *et al.*, 2001; Greinert *et al.*, 2002; Formolo *et al.*, 2004; Sassen *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2005) e, inclusive, en el sistema gasohidrotermal submarino de Punta Mita, México, en el que se exhalan fluidos ricos en metano, a temperaturas de hasta 87° C (Canet *et al.*, 2003). Por ello, las reacciones microbianas de AOM que ocurren en estos ambientes suponen un freno a la emisión de metano a los océanos.

Los depósitos carbonatados así originados forman (a) concreciones incluidas en los sedimentos lodosos más superficiales o (b) pavimentos y montículos sobre el fondo marino (fig. 2). Estos últimos suelen estar colonizados por organismos bentónicos. En ambos casos, consisten en calizas micríticas (mudstones o wackestones) comúnmente de calcita magnesiana, impregnadas de petróleo, con una porosidad variable en la que comúnmente precipitan microcristales de barita (fig. 4). La matriz micrítica

ca engloba pirita diseminada, en forma de microcristales y en agregados framboidales, así como granos detríticos de cuarzo.

Los carbonatos formados por AOM están muy empobrecidos en ^{13}C con respecto a los carbonatos marinos "normales", presentando valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ entre -25 y -50 ‰ (Cavagna *et al.*, 1999).

En algunos casos, además, tiene lugar la precipitación de barita como consecuencia de la reacción entre fluidos sedimentarios, ricos en bario, reductores y carentes de ión sulfato, y el agua de mar, rica en ión sulfato, a medida que ésta se infiltra en los sedimentos más superficiales (Greinert *et al.*, 2002; Paytan *et al.*, 2002; Torres *et al.*, 2003; Aloisi *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2006).

AGRADECIMIENTOS

Estos trabajos han sido financiados en gran parte por los proyectos de la UNAM IN-106907 (PAPIIT) e IMPULSA-IV (Desalación de agua de mar con energías renovables). El descubrimiento de volcanes de lodo en el Golfo de California se realizó durante la campaña "WAG-01", a bordo del B/O El Puma. Dicha campaña fue posible gracias a la aprobación y apoyo de la Comisión

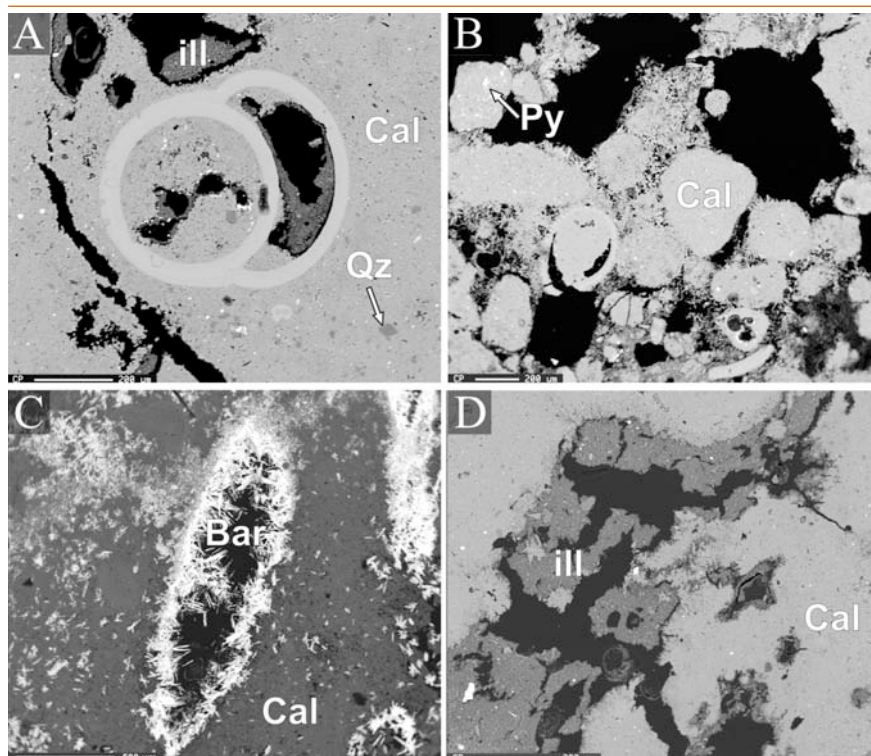


fig. 4. Imágenes microscópicas (SEM-BSE) de los depósitos autígenicos de zonas de infiltración de metano del Golfo de México. Bar, barita; Cal, calcita magnesiana; ill, arcilla de tipo illita; Qz, cuarzo; Py, pirita. (A) Foraminífero en una matriz micrítica compuesta por calcita magnesiana. (B) Bioclastos (foraminíferos) e intraclastos de micrita cementados por aragonito. (C) Porosidad en pavimento de mudstone rellena de microcristales tabulares de barita. (D) Agregados arcillosos, probablemente de illita.

Académica de Buques Oceanográficos (CABO, UNAM). Agradecemos a J.A. Proenza (UB) y a S.I. Franco (UNAM) las revisiones críticas de este trabajo. E. Escobar Briones (UNAM) proporcionó amablemente algunas de las muestras que se presentan en las figuras.

REFERENCIAS

- Aloisi, G., Pierre, C., Rouchy, J.-M., Foucher, J.-P. & Woodside, J. (2000) Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth and Planetary Science Letters* 4, p. 321–338.
- , Wallmann, K., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G. & Suess, E. (2004) The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, p. 1735–1748.
- Ashi, J., Tokuyama, H. & Taira, A. (2002) Distribution of methane hydrate BSRs and its implication for the prism growth in the Nankai Trough. *Marine Geology* 187, p. 177–191.
- Barry, J.P., Greene, H.G., Orange, D.L., Baxter, C.H., Robison, B.H., Kochevar, R.E., Nybakken, J.W., Reed, D.L. & McHugh, C.M. (1996) Biologic and geologic characteristics of cold seeps in Monterey Bay, California. *Deep-Sea Research I* 43, p. 1739–1762.
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B.B., Witte, U. & Pfannkuche, O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, p. 623–626.
- Canet, C., Pro-Ledesma, R.M., Melgarejo, J.C. & Reyes, A. (2003) Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates? *Marine Geology* 199, p. 245–261.
- , Escobar-Briones, E., Mortera-Gutiérrez, C., Lozano-Santa Cruz, R., Linares, C., Cienfuegos, E. & Morales-Puente, P. (2006) Mineralogical and geochemical characterization of hydrocarbon seep sediments from the Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 23, p. 605–619.
- , Dando, P.R., Vázquez-Figueroa, V., Shumilin, E., Birosta, E., Sánchez, A., Robinson, C.J., Camprubi, A. & Tauler, E. (2010) Discovery of massive gas seepage along the Wagner Fault, Northern Gulf of California. *Sedimentary Geology* 228, 292–303.
- Cavagna, S., Clari, P. & Martire, L. (1999) The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: geological evidence from “Montferrato” (Tertiary, NW Italy). *Sedimentary Geology* 126, p. 253–270.
- Chand, S., Mienert, J., Andreassen, K., Knies, J., Plassen, L. & Fotland, B. (2008) Gas hydrate stability zone modelling in areas of salt tectonics and pockmarks of the Barents Sea suggests an active hydrocarbon venting system. *Marine and Petroleum Geology* 25, p. 625–636.
- Chen, D.F., Huang, Y.Y., Yuan, X.L. & Cathles III, L.M. (2005) Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology* 22, p. 613–621.
- Clark, J.F., Leifer, I., Washburn, L. & Luyendyk, B.P. (2003) Compositional changes in natural gas bubble plumes: observations from the Coal Oil Point marine hydrocarbon seep field. *Geo-Mar Letters* 23, p. 187–193.
- Collett, T.S. & Kuuskraa, V.A. (1998) Hydrates contain vast world gas resources. *Oil and Gas Journal* 96, p. 90–95.
- Dando, P.R. & Hovland, M. (1992) Environmental effects of submarine seeping natural gas. *Continental Shelf Research* 12, p. 1197–1207.
- Dupré, S., Woodside, J., Foucher, J.P., de Lange, G., Mascle, J., Boetius, A., Mastalerz, V., Stadnitskaia, A., Ondreas, H., Huguen, C., Harmegnies, F., Gontharet, S., Loncke, L., Deville, E., Niemann, H., Omereg, E., Olu-Le Roy, K., Fiala-Medioni, A., Dähmann, A., Caprais, J.C., Prinzhofer, A., Sibuet, M., Pierre, C., Damsté, J.S. & the NAUTINIL Scientific Party (2007) Seafloor geological studies above active gas chimneys off Egypt (Central Nile Deep Sea Fan). *Deep-Sea Research I* 54, p. 1146–1172.
- Egorov, A.V., Crane, K., Vogt, P.R., & Rozhkov, A.N. (1999) Gas Hydrates That Outcrop on the Sea Floor: Stability Models. *Geo-Marine Letters* 19, p. 68–75.
- Etiopie, G. & Klusman, R.W. (2002) Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere* 49, p. 777–789.
- , Feyzullayev, A., Baci, C.L. & Milkov, A.V. (2004) Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan. *Geology* 32, p. 465–468.
- Fisher, C.R., MacDonald, I.R., Sassen, R., Young, C.M., Macko, S.A., Hourdez, S., Carney, R.S., Joye, S. & McMullin, E. (2000) Methane ice worms: Hesiocaeca Colonizing fossil fuel reserves. *Naturwissenschaften* 87, p. 84–187.
- Formolo, M.J., Lyons, T.W., Zhang, C., Kelley, C., Sassen, R., Horita, J. & Cole, D.R. (2004) Quantifying carbon sources in the formation of authigenic carbonates at gas hydrate sites in the Gulf of Mexico. *Chemical Geology* 205, p. 253–264.
- Gómez-Pérez, I. (2003) An Early Jurassic deep-water stromatolitic bioherm related to possible methane seepage (Los Molles Formation, Neuquén, Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 201, p. 21–49.
- Greiner, J., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G. & Suess, E. (2002) Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites. *Earth and Planetary Science Letters* 203, p. 165–180.
- Han, X., Suess, E., Sahling, H. & Wallmann, K. (2004) Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates. *International Journal of Earth Science (Geol. Rundsch)* 93, p. 596–611.
- Hensen, C., Nuzzo, M., Hornibrook, E., Pinheiro, L.M., Bock, B., Magalhães, V.H. & Brückmann, W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz—indications for hydrothermal imprint. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, p. 1232–1248.
- Hovland, M. (1981) Characteristics of pockmarks in the Norwegian Trench. *Marine Geology* 39, p. 103–117.
- & Judd, A. (1988) Seabed Pockmarks and Seepages. Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. Graham & Trotman, Londres, UK, 296 pp.
- Jerosch, K., Schlüter, M., Foucher, J.P., Allais, A.G., Klages, M. & Edy, C. (2007) Spatial distribution of mud flows, chemosymbiotic communities, and biogeochemical habitats at Håkon Mosby Mud Volcano. *Marine Geology* 243, p. 1–17.
- Joye, S.B., Boetius, A., Orcutt, B.N. & Montoya, J.P. (2004) The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology* 205, p. 219–238.
- Judd, A.G. (2004) Natural seabed gas seeps as sources of atmospheric methane. *Environmental Geology* 46, p. 988–996.
- , Davies, G., Wilson, J., Holmes, R., Baron, G. & Bryden, I. (1997) Contributions to atmospheric methane by natural seepages on the UK continental shelf. *Marine Geology* 140, p. 427–455.
- Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R., Roettmann, F.G., Vary, J.A., Elenbaas, J.R. & Weinang, C.F. (1959) Water hydrocarbon system. In: Katz, D.L. et al. (Eds.), *Handbook of natural gas Engineering*. McGraw-Hill, New York, EUA, p. 189–221.
- Kauffman, E. G., Arthur, M. A., Howe, B. & Scholle, P. A. (1996) Widespread venting of methane-rich fluids in Late Cretaceous (Campanian) submarine springs (Teepee Buttes), Western Interior seaway, U.S.A.: *Geology* 24, p. 799–802.
- King, L.H. & MacLean, B. (1970) Pockmarks

on the Scotian Shelf. *Geological Society of America Bulletin* 81, p. 3141–3148.

Lance, S., Henry, P., Le Pichon, X., Lallemand, S., Chamley, H., Rostek, F., Faugères, J.C., Gonthier, E. & Olu, K. (1998) Submersible study of mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary wedge: sedimentology, structure and rheology. *Marine Geology* 145, p. 255–292.

Levin, L.A. (2005) Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review* 43, p. 1–46.

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 and Planetary Science Letters* 221, p. 337–353.

MacDonald, I.R., Guinasso, N.L., Reilly, J.F., Brooks, J.M., Callender, W.R. & Gabrielle, S.G. (1990) Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities: VI. Patterns in community structure and habitat. *Geo-Marine Letters* 10, p. 244–252.

_, Bohrmann, G., Escobar, E., Abegg, F., Blanchon, P., Blinova, V., Brückmann, W., Drews, M., Eisenhauer, A., Han, X., Heeschen, K., Meier, F., Mortera, C., Naehr, T., Orcutt, B., Bernard, B., Brooks & J. de Farago, M. (2004) Asphalt volcanism and chemosynthetic life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico. *Science* 304, p. 999–1002.

Matsumoto, R. (1990) Vuggy carbonate crusts formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada. *Geochemical Journal* 24, p. 143–158.

McGinnis, D.F., Greinert, J., Artemov, Y., Beaubien, S.E. & Wuest, A. (2006) Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research* 111, C09007, doi: 10.1029/2005JC003183.

Macgregor, D. (1993) Relationships between seepage, tectonics and subsurface petroleum reserves. *Marine and Petroleum Geology* 10, p. 606–619.

Michaelis, W., Seifert, R., Nauhaus, K., Treude, T., Thiel, V., Blumenberg, M., Knittel, K., Gieseke, A., Peterknecht, K., Pape, T., Boetius, A., Amann, R., Jorgensen, B.B., Widdel, F., Peckmann, J., Pimenov, N.V. & Gulin, M.B. (2002) Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science* 297, p. 1013–1015.

Milkov, A.V. (2000) Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology* 167, p. 29–42.

_, Vogt, P.R., Crane, K., Lein, A.Yu., Sassen, R. & Cherkashev, G.A. (2004) Geological,

geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Håkon Mosby mud volcano: a review. *Chemical Geology* 205, p. 347–366.

Moore, J.C. & Vrolijk, P. (1992) Fluids in accretionary prisms. *Reviews in Geophysics* 30, p. 113–135.

Pacheco-Muñoz, J., Limón-González, M. & Ortega-González, J.V. (2005) Exploración geoquímica de superficie del fondo marino (EGS) en el Golfo de México (1998–2004). XV Congreso Nacional de Geoquímica, San Luis Potosí, México, *Actas INAGEQ* 11, p. 94–97.

Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K. & Kastner, M. (2002) Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geology* 30, p. 747–750.

Peckmann, J. & Thiel, V. (2004) Carbon cycling at ancient methane seeps. *Chemical Geology* 205, p. 443–467.

_, Reimer, A., Luth, U., Luth, C., Hansen, B.T., Heinicke, C., Hoefs, J. & Reitner, J. (2001) Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology* 177, p. 129–150.

Pinheiro, L.M., Ivanov, M.K., Sautkin, A., Akhmanov, G., Magalhães, V.H., Volkonskaya, A., Monteiro, J.H., Somoza, L., Gardner, J., Hamouni, N. & Cunha, M.R. (2003) Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise. *Marine Geology* 195, p. 131–151.

Ritger, S., Carson, B. & Suess, E. (1987) Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin* 98, p. 147–156.

Robertson, A. (1996) Mud volcanism on the Mediterranean Ridge: Initial results of Ocean Drilling Program Leg 160. *Geology* 24, p. 239–242.

Schmale, O., Greinert, J. & Rehder, G. (2005) Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere. *Geophysical Research Letters* 32, L07609, doi:10.1029/2004GL021138.

Sassen, R., Losh, S.L., Cathles III, L., Roberts, H.H., Whelan, J.K., Milkov, A.V., Sweet, S.T. & DeFreitas, D.A. (2001) Massive vein-filling gas hydrate: relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 18, p. 551–560.

_, Roberts, H.H., Carney, R., Milkov, A.V., DeFreitas, D.A., Lanoil, B. & Zhang, C. (2004) Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. *Chemical Geology* 205, p. 195–217.

Schmidt, M., Botz, R., Winn, K., Stoffers, P., Thiessen, O. & Herzig, P. (2002) Seeping hydrocarbons and related carbonate mineralisations in sediments south of Lihir Island (New Ireland fore arc basin, Papua New Guinea). *Chemical Geology* 186, p. 249–264.

Sibuet, M. & Olu, K. (1998) Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Research* 45, p. 517–567.

Sloan, E.D. (1998) *Clathrate Hydrate of Natural Gases*. Second ed. Marcel Dekker Inc., New York, 754 pp.

Stakes, D.S., Orange, D., Paduan, J.B., Salamy, K.A. & Maher, N. (1999) Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. *Marine Geology* 159, p. 93–109.

Suess, E., Torres, M.E., Bohrmann, G., Collier, R.W., Greinert, J., Linke, P., Rehder, G., Trehu, A., Wallmann, K., Winckler, G. & Zuelger, E. (1999) Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters* 170, p. 1–15.

Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Soloviev, V., Wallmann, K., Biebow, N., Obzhairov, A., Salomatin, A. & Poort, J. (2006) Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates. *Chemical Engineering Science* 61, p. 2670–2674.

Torres, M.E., Bohrmann, G., Dubé, T.E. & Poole, F.G. (2003) Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins. *Geology* 31, 897–900.

Valentine, D.L. & Reeburgh, W.S. (2000) New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environmental Microbiology* 2, p. 477–484.

Wallmann, K., Linke, P., Suess, E., Bohrmann, G., Sahling, H., Schlüter, M., Dählmann, A., Lammers, S., Greinert, J. & von Mirbach, N. (1997) Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, p. 5209–5219.