

# Abschlussbericht

Sonne SO175

**GAP**  
Gibraltar Arc Processes

Juni 2005

**Achim Kopf**



Forschungszentrum Ozeanränder  
Universität Bremen, FB5  
Klagenfurter Strasse  
28359 Bremen

# **GAP (*Gibraltar Arc Processes*) – Ergebnisse der multidisziplinären Expedition SO175 im Golf von Cadiz und Nordost-Atlantik**

**Achim Kopf**, DFG-Research Centre Ocean Margins (RCOM), Leobener Strasse, 28359 Bremen

## **Vorwort**

Die Expedition SO175, auch *GAP* (=Gibraltar Arc Processes), mit FS *Sonne* kehrte nach exakt 100 Ausfahrten und etwa zehn Jahren in den Golf von Cadiz zurück, der zuvor von der BGR (Roeser et al., 1992) geophysikalisch charakterisiert wurde. *GAP* ist Teil einer weit angelegten Kampagne auf nationaler und internationaler Ebene. Sie umfasst Projekte wie TTR (bisher ein gutes halbes Dutzend Ausfahrten, e.g. TTR-9, TTR10, TTR-12), EU-Projekte wie Mediflux, Moundforce und MVseis (sowie Einzelprojekte innerhalb HERMES in FP6), die Euromargins (EUROCORES)-Projekte SWIM, WestMed und Voltaire, sowie nationale Kampagnen wie TASYO (1998-2002) und MATESPRO, GADES (2003-2006), IMPULS (2005) und DELILA (2005), um nur einige zu nennen.

Neben den wissenschaftlichen Detail-Zielen hatte *GAP* auch die Aufgabe, mit einem multi-disziplinären Ansatz und einer multi-nationalen Mannschaft (s.u.) die existierende Wissens- bzw. Datenbasis zu komplementieren und durch Diskussion auf breiter Ebene zu vertiefen. Das ist insofern gelungen, als beispielsweise bis heute eine nahezu vollständige bathymetrische Karte vorliegt, zu der *GAP* einen entscheidenden Beitrag lieferte. Zudem wurden neben den hier erwähnten Arbeiten (s.u.) *GAP*-Daten zur Verfertigung von Bohrvorschlägen (IODP, e.g. IMPACTS meeting, siehe Appendix) und anderen Projektanträgen (wie jüngst im EUROCORES ESF call im Juni 2005) genutzt. Nicht zuletzt aufgrund dieser hervorragenden Kooperationen wurde die *GAP*-Studienregion als ein herausragendes Ziel für zukünftige Projekte auf europäischer Ebene ausgesucht.

Diesem Abschlussbericht vorzuschicken ist an dieser Stelle die Anmerkung, dass *GAP* im Rahmen der Sonderausschreibung Ende 2002 eingereicht wurde. Hier wurden vom Zuwendungsgeber BMBF keinerlei Mittel zur Auswertung avisiert. Folgerichtig könnte der Fahrtbericht (Kopf, 2004), der in Buchform im Jahr 2004 erschien, als Abschlussbericht angesehen werden. Um Irritationen zu vermeiden versucht das vorliegende Dokument jedoch, über diese Minimalerfüllung der Berichtspflicht hinaus einige Höhepunkte der Arbeiten im Kontext der Fahrt SO175 darzulegen. Neben dem Zuwendungsgeber sind der Technischen

Informationsbibliothek (TIB) ein Bericht (elektronisches sowie gedrucktes Exemplar) zugeleitet worden. Die geforderten BMBF-Formulare liegen ausgefüllt an.

## **I. Aufgabenstellung, Stand der Dinge, Durchführung und Kooperationen**

### **Zielsetzung SO175 (“scientific rationale”)**

Erdbeben in Kollisionszonen zwischen Krustenplatten zählen zu den für die Menschheit grössten Gefahren der Erde. Sie treten vor allem dort auf, wo aufgrund der Plattendrift eine Ozeanplatte unter einen Kontinent geschoben wird (sog. Subduktionszone). Dabei werden Reibung und Spannung erzeugt, die sich dann episodisch vehement entladen können. Jüngste geowissenschaftliche Ergebnisse belegen, dass ozeanische Erdkruste an einer seismisch aktiven, flach nach Osten einfallenden Überschiebung unter die Region Gibraltars geschoben wird. Hier bei bilden die Gebirgszüge der Betischen Kordillere (Spanien) und dem Rif-Gebirge (Marokko) ein bogenförmiges Widerlager zur mit 4 mm/a langsam nach Osten wandernden Atlantischen Ozeanplatte. In der Region der Expedition mit FS *Sonne* fand 1755 das grösste überlieferte Überschiebungserdbeben Europas statt, das eine Magnitude von über 8.5 auf der Richterskala erreichte. Es wurde bis nach Hamburg, die Azoren, und viele andere Orte Europas gespürt, verursachte Wasserspiegelschwankungen in Seen bis in die Schweiz, und kostete ein Viertel der Bevölkerung Lissabons das Leben. Als weiterreichende Konsequenz wurde eine philosophische Debatte ausgelöst, die die gesellschaftliche und politische Stabilität in Europa stark beeinflusste. Jüngste Beben mit Stärken zwischen ~6.9 (1964) und ~7.9 (1969) unterstreichen die akute Gefährdung für die dichtbevölkerte westeuropäische Küste in der Gegenwart. Der gesamte nördliche Teil des Gebietes um Gibraltar ist durch mächtige Sedimentschüttungen und aktive Deformation gekennzeichnet. Hohe Porenwasserdrücke sowie Wasser- und Gasausstoss vermindern die Reibung zwischen den Krustenplatten und erleichtern den Aufbau eines verschuppten, lobenförmigen Sedimentkeils von 200 km Länge und 160 km Breite, der durch Schlammvulkane, Kalkberge und Hangrutschungen charakterisiert ist.

Die Expedition mit FS *Sonne* hatte zum Ziel, mit einer Gruppe europäischer Meeresforscher/innen ein vielseitiges Programm aus geophysikalische Datenerfassung (Ozeanboden-Kartierung, Reflexionsseismik), Sedimentkernentnahme an Orten aktiven Fluidaustroms sowie Wärmestrom-Messungen über den gesamten Sedimentkeil sowie über die Deformationsfronten, Rutschungskörper und Schlammvulkane durchzuführen. Videogestützte

Operationen halfen, Fluidaustritte und Regionen mit tektonischer Aktivität anhand des Auftretens typischer biologischer Gemeinschaften zu identifizieren. Qualitative und quantitative Untersuchungen zur Porendruckvariation, Geomikrobiologie, Sediment- und Fluidmobilisierung, geochemischen Umsatzraten, Lebewesen wie Kaltwasserkorallen, sowie Gashydraten fanden an Bord des Forschungsschiffes und später an Land statt. Ersterer Datensatz ist in Kopf (2004) ausführlich zusammengefasst, während eine Auswahl dessen sowie Ergebnisse von Folgestudien in den Heimatlaboren hier vorgestellt und interpretiert werden.

### **Planung/Ablauf von SO175**

Die Planung sowie der Ablauf der Expedition SO175 mit FS *Sonne* wurde, samt erster Ergebnisse, im Fahrbericht eingehend dargelegt (siehe Kopf, 2004 im Abschnitt *Literatur* unten sowie im Anhang *GAP-Publikationen*). Das gebundene Exemplar wurde in vierfacher Ausfertigung an den Projektträger Jülich (PtJ) gesandt.

Besonders zu erwähnen sind die am Ende der Expedition ausgerichteten Veranstaltungen, namentlich die Transitfahrt Bremerhaven-Bremen für Gäste des BMBF, PtJ, anderer Wissenschaftler, der Presse (TV, Rundfunk, Zeitungen) sowie der Bevölkerung, sowie der “Tag der offenen Tür” im Europahafen Bremen mit über 2000 Besuchern. Da diese Veranstaltungen keinen in Resultaten messbaren Nutzen haben, umgekehrt aber von unschätzbarem Wert für die Außenwirkung marin-geologischer Grundlagenforschung sind, mögen sie an dieser Stelle nochmal erwähnt sein.

### **Kooperationen**

DFG-Research Centre Ocean Margins (RCOM) and FB 5  
Universität Bremen  
Klagenfurter Strasse  
28359 Bremen

IfM-GEOMAR  
Universität Kiel  
Wischhofstrasse 1-3  
24148 Kiel

Max-Planck-Institut für Marine Microbiologie  
Celsiusstrasse 1  
28359 Bremen

Instituto Geológico e Mineiro  
Departamento de Geologia Marinha  
2721-866 Alfragide  
Portugal

Marine Geology

IGME Instituto Geológico y Minero de España / Geological Survey of Spain  
Rios Rosas 23  
28003 Madrid  
Spanien

Universite de Bretagne Occidentale / Institut Universitaire European de la Mer  
UMR 6538 Domaines Oceaniques  
Place Nicolas Copernic  
29280 Plouzane  
Frankreich

Unitat de Tecnologia Marina - CSIC  
Centre Mediterrani d'Investigacions Marines i Ambientals (CMIMA)  
Passeig Marítim de la Barceloneta, 37-49  
08003 Barcelona  
Spanien

Renard Centre of Marine Geology (RCMG)  
University of Ghent  
Krijgslaan 281 S8  
9000 Gent  
Belgien

Marine Geology Department  
Geological and Mining Institute  
Estrada da Portela, Apartado 7586  
2721-866 Alfragide  
Portugal

Department of Earth Sciences  
Wills Memorial Building  
University of Bristol  
Queens Road  
Bristol BS8 1RJ  
U.K.

Oktopus GmbH  
Kieler Strasse 51  
24594 Hohenweststedt

Spiegel-TV  
Brandswiete 19  
20457 Hamburg

Reederei Forschungsschiffahrt (RF)  
Blumenthalstrasse 15  
28209 Bremen

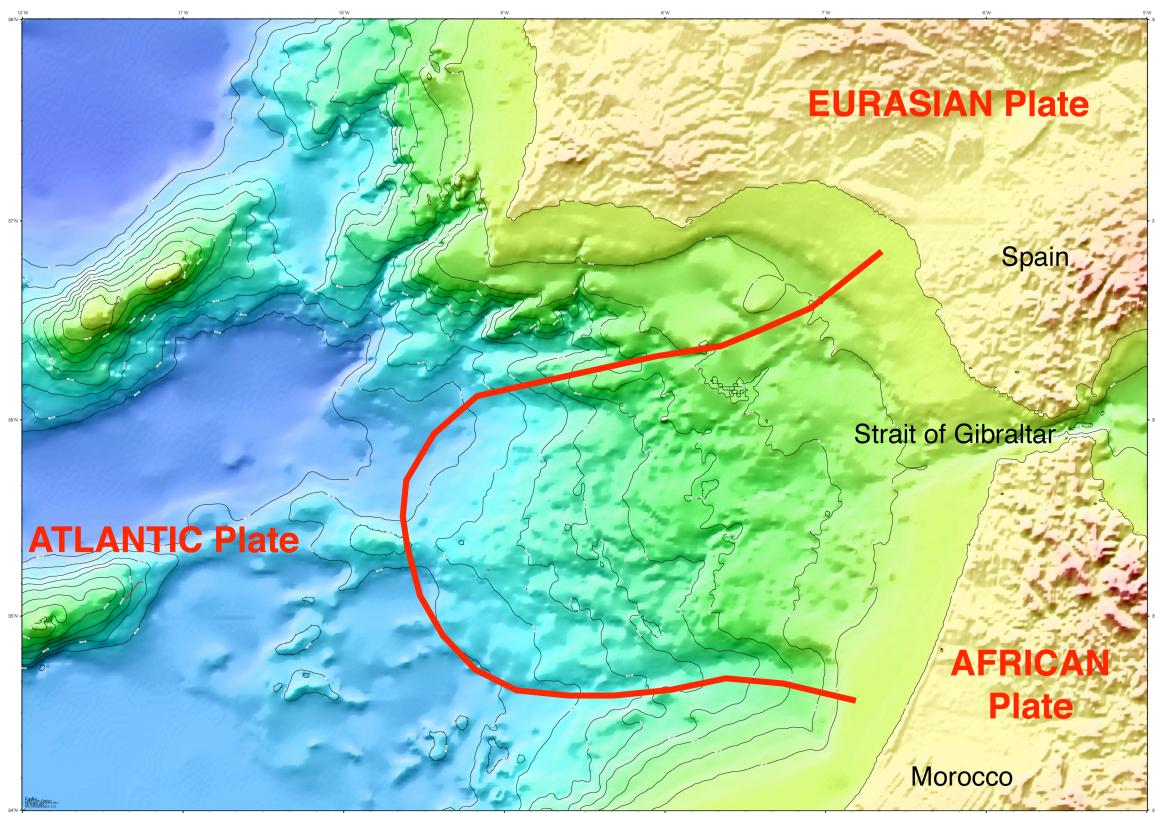
## Methoden

Neben routinemässiger geophysikalischer Datenaufnahme (SIMRAD-Kartierung, Parasound-Profile) setzte SO175 Reflexionsseismik und ein tiefgeschlepptes Viedosystem (OFOS) zur Vorerkundung bestimmter Zielgebiete ein, um vor der Niederbringung von *in situ*-Instrumenten und Probennahmegeräten die vielversprechendsten Orte zu lokalisieren.

*In situ*-Charakterisierung von für Kontinentalrandprozesse kritischen physikalischen Parametern beinhaltete Oberflächenwärmestrom-Messungen sowie den Einsatz des Langzeitobservatoriums *SAPPI* (Kaul et al., 2004) zur Erfassung der transienten Porendruckentwicklung über die Dauer eines Monats.

Beprobung fand neben Schwereloten mit den videogeführten MUC-Pushcorer sowie Greifer statt, um insbesondere an Fluidaustrittsstellen und auf Schlammvulkanen die Mikrobiologie und Geochemie mit hervorragenden Proben zu bedienen.

Hauptgebiet der Untersuchungen war der Sediment-Schuppenkeil vor der Strasse von Gibraltar, der durch die konvergierenden Krustenplatten Afrikas und Eurasiens eingespannt ist (Abb. 1).



**Abbildung 1:** Bathymetrische Karte des *GAP*-Studiengebiets, in der der Gibraltar-Keil deutlich hervortritt (bogenförmige Kontur). Hauptaugenmerk galt der Deformationsfront an den Tiefseeoberflächen sowie den Schlammvulkanen in versch. Wassertiefen auf dem Hang des Keils.

## **II. Bisherige Ergebnisse, deren Nutzen, und stattgehabte/geplante Publikationen**

### ***Bisherige Resultate***

In diesem Kurzbericht kann die Vielzahl der Ergebnisse der vierwöchigen Reise nur stichpunktartig wiedergegeben werden. Die Reihenfolge ist hierbei eher zu thematischen Komplexen zusammengefasst und spiegelt nicht notwendigerweise die Priorität wieder.

- Kartierung und nachfolgende Beprobung erlaubte uns, 3 Schlammvulkane (SV) neu zu entdecken und ein halbes Dutzend weitere aufzuspüren, wobei wegen fehlender Beprobung unklar ist, ob tatsächlich Schlammbrecczie bis zum Meeresboden aufdrang.
- Erster erfolgreicher Einsatz von *SAPPI* (Satellite-linked autonomous pore pressure instrument), das auf dem aktiven, gashydratführenden Schlammvulkan *Capt. Arutyunov* in ca. 1500 m Wassertiefe ausgesetzt wurde. Das System misst für programmierten Zeitraum Temperatur und Porendruck, beides Indikatoren für Fluiddynamik, und koppelt dann eine Dateneinheit ab, die auftaucht. Sie sendete im Januar 2004 Daten, die transiente Schwankungen im Porenwasser-Innendruck im Bereich von einigen 100 Pa über die Zeit belegte. Details sind Kaul et al. (2004) zu entnehmen (siehe *GAP-Publikationen*).
- Entdeckung eines Salzdiapirs im unteren, südwestlichen Teil des Gibraltar-Keils.
- Einige SVs mit Gashydratvorkommen und Methan- und Biomarkerwerten, die auf starke Aktivität schliessen lassen, wurden beprobt; die Porenwasserchemie unterstützt diese hydrogeologische Aktivität.
- In den untersuchten aktiven Schlammvulkanen wird sämtliches thermogenes Methan, höhere Kohlenwasserstoffe und Sulfat innerhalb der obersten Dezimeter unter anaeroben Bedingungen oxidiert (AOM). Details sind dem exemplarisch angelegten Manuskript Niemann et al., GCA, unten, sowie den zahlreichen mikrobiologischen Publikationen im Anhang *GAP-Publikationen* zu entnehmen.
- Nichtsdestotrotz ist der Grossteil der insgesamt 13 angesehenen Strukturen momentan inaktiv. Chimneys (Karbonatschlote), die oft zoniert sind und die normalerweise im Sediment wachsen und das “Kanalsystem” des SV darstellen, liegen an der Oberfläche und wurden zu Dutzenden mit der TV-Greifer geborgen.
- Datierungen ( $^{14}\text{C}$ , U/Th) und Isotopenmessungen laufen, um die Dynamik des Fluidflusses im Keil über die Zeit zu ergründen.
- Manche SVs und “mounds” weisen Kaltwasserkorallen-Vorkommen auf, wobei der Grossteil der Organismen tot war.

- Der Wärmestrom über Svs verläuft unspektakulär (d.h. weder erhöht noch erniedrigt relativ zur Umgebung des Sedimentkeils), ist dafür aber an den Deformationfronten sowie an Überschiebungsrampen im Keil erniedrigt. Letzteres weist auf aktive Verschuppung durch tektonische Prozesse zum jetzigen Zeitpunkt hin (siehe hierzu ausführlich: Grevemeyer et al., 2005, im Abschnitt *Literatur* unten sowie im Anhang *GAP-Publikationen*). Trotzdem muss bis zunächst offen bleiben, ob diese Überschiebung eine Subduktionszone ist (wie von Gutscher et al. 2002 gefordert), oder lediglich die Konsequenz der Kollision von Afrika und Eurasia ist, in deren Folge Sediment im Bereich Gibraltars nach Westen verdrängt wird (siehe Abb. 1).
- Turbidite auf den Tiefseeebenen, vor allem im Norden des Studiengebietes, wo die aktive Marques de Pombal-Störung untersucht wurde, werden über  $^{14}\text{C}$  und  $^{210}\text{Pb}$  datiert.
- Die Rutschung nahe der Marques de Pombal-Störung hat vor extrem kurzer Zeit stattgefunden, zumindest die remobilisierte Zunge am Schlammstrom am SW-Ende, da dort die Porenwasserzusammensetzung noch im Ungleichgewicht mit der Umgebung ist. Die Rutschungssedimente sind ansonsten sedimentologisch einförmig und strukturlos, aber teilweise aufgrund hoher Tongehalte mechanisch wenig kompetent (siehe hierzu ausführlich: Minning et al., 2005)
- Die Rutschung fand als multiples Ereignis statt, deren distalste Zunge vor ca. 5 a Platz nahm. Die zeitliche Übereinstimmung mit einem Erdbeben mittlerer Magnitude in der Nachbarschaft legt Tremor als Auslösemechanismus nahe.

### **Weitergehende Resultate und Schlussfolgerungen**

Die Vielzahl der Einzelresultate ist bisher primär in Vorträgen und Postern auf nationalen als auch internationalen Tagungen vorgestellt worden. Die wichtigsten Ergebnisse werden derzeit zu Manuskripten verdichtet, die z.T. bereits publiziert bzw. zur Publikation akzeptiert sind (siehe Anhang *GAP-Publikationen*).

Zusammenfassend soll hier lediglich noch einmal auf die kontrovers diskutierte Subduktionshypothese am Gibraltarbogen eingegangen werden (Gutscher et al. 2002, sowie Comment & Reply im Jahr 2003, ebenfalls in GEOLOGY), da *GAP* wichtige Datensätze zu dieser Diskussion erhob. Einer der Hauptgründe, Subduktion für Gibraltar zu fordern, ist neben den tomographischen Daten v.a. das tsunamogene 1755er Lissabon-Erdbeben, das nach vertikalem tektonischen Versatz oder einer Megarutschung verlangt. Folgerichtig wurden auch drei Strukturen als Quellgebiet des Bebens vorgeschlagen: (i) die Marques de Pombal-Störung

und –Rutschung, (ii) die Gorringe-Bank, und (iii) der Schuppenkeil vor Gibraltar. Insbesondere die *in situ*-Wärmestromdaten und Beobachtungen hinsichtlich der Fluidaktivität geben erste Hinweise, welcher Hypothese der Vorzug zu geben ist.

Die Marques de Pombal-Störung ist zu klein, um ein Beben mit  $M>>8$  zu generieren. Gleichsam sprechen die zu geringen Wärmestromwerte gegen diese Struktur, obwohl sie mehr Reibungswärme generiert als beispielsweise der Schuppenkeil (siehe Grevemeyer et al., 2005; *GAP*-Publikationen im Anhang). Die vergesellschaftete Rutschung oberhalb der Marques de Pombal-Störung ist ebenfalls zu klein, um einen nennenswerten Tsunami auszulösen. Die krustalen Störungen an der Gorringe Bank genügen durchaus, ein Beben grosser Magnitude zu generieren. Sie verlaufen jedoch sehr steil und haben primär eine strike-slip-Komponente. Folglich findet kaum Vertikalversatz, und somit Verdrängung im überlagernden Wasserkörper statt. Die über den Schuppenkeil gemessenen Wärmestromprofile zeigen den für Überschiebungstektonik typischen Verlauf, wo die Wärmeabfuhr von der Deformationsfront weg abnimmt (siehe Grevemeyer et al., 2005; *GAP*-Publikationen im Anhang). Nichtsdestotrotz muss offen bleiben, ob es sich hierbei um eine Grenzstörung handelt, oder einfach nur um Einengung durch die Konvergenz zwischen Afrika und Eurasia (s.o.). Die häufig inaktiven Schlammvulkane sprechen gegen aktive Subduktion.

### **Anwendungsmöglichkeiten, Verwertung**

Bei dem Projekt *GAP* standen wissenschaftliche Fragestellungen im Vordergrund, die jedoch indirekt nicht unmassgeblich gesellschaftliche und, in untergeordnetem Masse, wirtschaftliche Aspekte berühren. Zu den Hauptstossrichtungen der Untersuchungen und ihrer Relevanz für die Gesellschaft und Wirtschaft zählten:

- Charakterisierung der Sedimente der Tiefsee-Ebenen hinsichtlich ihrer Scherfestigkeit, Porosität und anderer gesteinsphysikalischer Parameter, die die Erdbebenattivitàt steuern. Subduktionszonenerdbeben zählen zu den grössten "Geohazards" für die Menschheit und gefährden Menschenleben, Wirtschaftsregionen und Ökosysteme (e.g. Baraza et al., 1999). Dazu zählen auch die ausgelösten Flutwellen (Tsunamis) und ihre Folgen entlang der Küste, so geschehen im Studiengebiet im Jahre 1755, bei dem weite Teile Lissabons zerstört wurden. Die Problematik hat seit dem 26.12.2004 und den Folgen eines vergleichbar starken Überschiebungsbabens traurige Aktualität erlangt. Das Thema wird u.a. in Kopf 2005 (*Spektrum der Wissenschaft*, hier als Anlage) aufgegriffen und breit zugänglich publiziert.

- Messung von Sedimentphysik, Wärmestrom, und Fluidbewegung an kritischen Hängen, Gebieten mit Rutschungen, Schlammextrusion, und diapirischen Rücken. Solche Massenumsetzungen und Meeresbodenbewegungen zerstören submarine Anlagen zur Kohlenwasserstoffgewinnung, zur Telekommunikation, und zum Küstenschutz.
- Langzeitmessung des Porendrucks, wie während SO175 mit dem Bremer Instrument *SAPPI* (s.o.), erlauben eine Korrelation zwischen diesem Erdbeben-„Vorläufer“ und der regionalen (Mikro-)Seismizität. Folglich kann eine ähnliche Messstation, sofern über Boje ständig via Satellit erreichbar, als Frühwarnsystem vor Starkbeben genutzt werden. An Land wurde bereits beobachtet, dass Fließdrücke sich einige Tage vor Erdbeben ändern und zu Oberflächenausfluss von Gas und Wasser führen (e.g. in kaukasischen Schlammvulkanen; siehe Kopf et al. 2005).
- Charakterisierung von Gebieten mit Gashydraten, bzw. deren Zersetzungspprodukten, und thermogenen Methans an Schlammvulkanen vermittels Wärmestrom, Porenwasser- und Gaschemie sowie indikativer Fauna. Die Konsequenzen des Ausstroms von Methan und dessen signifikanter Einfluss auf das Erdklima sind bekannt (siehe Kopf, 2003) und für den Menschen von bedeutender Rolle. Die Analysen während SO175 zeigten jedoch eine weit geringere Konzentration an freiem Methan und Gashydrat als bisher angenommen (e.g. Somoza et al., 2002).

Die im Rahmen von *GAP* erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse wurden und werden in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht und so interessierten Wissenschaftlern weltweit zugänglich gemacht. Folgeprojekte im Rahmen internationaler Förderung (v.a. EU und ESF) haben bereits stattgefunden, beispielsweise im EU-FP6-Programm HERMES oder den EUROCORES Programmen (e.g. Euromargins). Auch für die gerade abgelaufene Frist der ESF für EUROCORES-Neuanträge wurde ein neues Programm mit Beteiligung von Kopf et al. vorgeschlagen (**NUCLEUS** = Neotectonic hazards, Underwater monitoring, and **C**Limate change in **E**uropean Seas).

Zudem wurde durch die Veranstaltungen für die Öffentlichkeit und Presse (29.-30.12.2003), die Veröffentlichung in nationalen Organen (Kopf 2005, *Spektrum der Wissenschaft*), sowie Vorträgen zu den Ergebnissen von *GAP* (e.g. Kopf, *250 Jahre nach Lissabon: Tsunamis, Mega-Erdbeben und anderen Naturgefahren für Europas Küsten*, Vortrag zur GEOTECHNOLOGIEN-Ausstellung In die Tiefe gehen in Bremerhaven, 14.09.2005) eine profunde Außenwirkung erzielt. Es ist höchst bedauerlich, dass der Zuwendungsgeber dieser der marinen Geowissenschaften dienlichen Veranstaltungen nicht unterstützt hat.

## ***Arbeiten, die zu keiner Lösung führten***

- entfällt -

## ***Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung***

Hinsichtlich der Expedition SO175 konnte sämtliche zeitliche Planung eingehalten werden. Der Fahrbericht wurde aufgrund meiner beruflichen Veränderung nach Bremen sowie der langen krankheitsbedingten Abwesenheit meiner Sekretärin etwas verspätet (in Absprache mit dem PtJ) geliefert. Dieser Abschlussbericht wird mehr als ein halbes Jahr vor der Frist eingereicht.

Buchhalterisch kam die Reise SO175 günstiger als geplant und bewilligt. Vom Zuwendungsgeber wurde für das Projekt lediglich die Expedition, aber keinerlei Auswertung und Folgeforschung bewilligt. Von den für die Expedition bewilligten Mitteln (1626800 € in 2003, 25039 € in 2004 am 14.07.2003) wurden später 19764,33 € gekürzt, sodass letztlich 1.632.074,67 € bewilligt wurden für den Zeitraum 2003-2005. Bei der Schlussbilanz 2005 wurde ein Restbetrag von 1697,96 € festgestellt, der an den Zuwendungsgeber rückzahlbar gewesen wäre. Entgegen der sonst üblichen Verfahrensweise kam dann eine weitere Forderung vom Zuwendungsgeber, dass die Universität Bremen 24625,53 € rückzuerstatten hätte für kosten im Zusammenhang mit dem Tag der offenen Tür am 29./30.12.2003. Trotz stichhaltiger Argumente und selbstgetragener Unkosten von etwa 20000 € von Seiten der Univ. Bremen bestand das PtJ bzw. der Zuwendungsgeber auf Begleichung der resultierenden 22927,58 €. Das ist letztlich geschehen

Es sei hier abschliessend abermals unterstrichen, dass diese Forderung an das über die Massen erfolgreiche Projekt *GAP* grosses Unverständnis bei den Durchführenden hervorrief (abermals: Die Universität Bremen trug sämtliche Kosten für Planung, Abwicklung und Auswertung von SO175; vom BMBF kam die reine Schiffszeit samt Nebenkosten) und einen faden Nachgeschmack hinterlässt. Als Projektleiter werde ich daraus für die Zukunft die entsprechenden Konsequenzen ziehen!

## ***Danksagung***

Kapitän Henning Papenhagen und seiner Mannschaft sei für die entspannte, effektive Arbeitsatmosphäre und gute Stimmung herzlich gedankt. Das diesem Bericht (sowie dem bereits eingereichten Fahrbericht) zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des

Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03G0175A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

### **Literaturzitate**

- Baraza, J., Ercilla, G. & Nelson, C.H., 1999. Potential geologic hazards on the eastern Gulf of Cadiz slope (SW Spain). *Mar. Geol.*, 155: 191-215
- Gutscher, M.-A., Malod, J., Rehault, J.P., Contrucci, I., Klingelhöfer, F., Mendes-Victor, L. & Spakman, W., 2002. Evidence for active subduction beneath Gibraltar. *Geology*, 30/12, 1071-1074
- Kaul, N., Villinger, H., and Kruse, M., 2004. Satellite-linked autonomous pore pressure instrument (SAPPI). *Sea Technology*, 08/2004: 54-58.
- Kopf., A.J., 2003. Important global impact of methane degassing through mud volcanoes on past and present Earth climate. *Int. J. Earth Sciences* 92/5: 806-816
- Kopf, A. (ed.), 2004. GAP cruise report: Gibraltar Arc Processes, FS *Sonne* SO175, Berichte der Geowissenschaften, Univ. Bremen, No. 228: 218pp.
- Kopf, A., Clennell, M.B., Brown, K.M., 2005. Physical properties of extruded muds and their relationship to episodic extrusion and seismogenesis. In: Martinelli, G., and Panahi, B. (Eds.), Mud volcanoes, geodynamics and seismicity. *NATO Sci. Ser. IV*: Dordrecht (Springer), 263-283.
- Kopf, A., 2005. Erdbeben: Der Untergang von Lissabon im Jahre 1755. *Spektrum der Wissenschaft*, 11/05, im Druck.
- Roeser, H.A. (ed.), 1992. SONNE cruise SO75: Geophysical investigations of the crustal structure of the North Atlantic off Portugal. *BGR Reports*, no. 109.997, 92pp.
- Somoza, L., Gardner, J.M., Diaz-del-Rio, V., Vazquez, J.T., Pinheiro, L.M., Hernandez-Molina, F.J. & Tasyo/Anastasya shipboard scientific parties, 2002. Numerous methane gas-related sea floor structures identified in Gulf of Cadiz. *EOS Trans. AGU*, 83/47, 541-549

## Projektinformationen zur Veröffentlichung

Die Projektinformationen dienen als Grundlage für mögliche Publikationen im Rahmen des BMBF-Wissenschaftsdienstes „FORSCHUNGkonkret“ bzw. des Internetauftritts der AiF (Projekträger FH\_) mit dem Ziel Interessantes für den wissenschaftlichen Fortschritt und anschauliche Ergebnisse zur Lösung von Problemen in kurzer Form allgemein verständlich darzustellen, um somit die positive Wirkung der BMBF-Förderung zu zeigen.

Titel des Forschungsvorhabens: <b>GAP (Gibraltar Arc Processes)</b>	
Förderkennzeichen: 03G0175A	Zuwendungsempfänger: <b>Universität Bremen</b>
Projektleitung: <b>Prof. Dr. Achim Kopf</b>	
Kontakt (Anschrift, Telefon, Fax, eMail): Universität Bremen · DFG-Forschungszentrum Ozeanränder · Postf. 330440 · 28334 Bremen Tel 0421 218 65800, Fax 0421 218 65805, Email akopf@uni-bremen.de	

Ausgangssituation bei Projektbeginn / praxisrelevante Problemstellung: Die Entstehung des Erdbebens vor Lissabon von 1755 ist unverstanden und soll mittels eines multidisziplinären Programms von Untersuchungen (Video, Seismik, bathymetrische Kartierung, Beprobung, in situ Messung vom Wärmestrom und Porendruck, Mikrobiologie, Porenwasserchemie, Gashydratanalysen) beleuchtet werden. Dazu wird die Expertise von Kollegen/innen aus Deutschland und dem europ. Ausland an Bord geholt.
Konkrete Ergebnisse des Forschungsprojektes: Die Hauptergebnisse sind hier stichpunktartig wiedergegeben und zu thematischen Komplexen zusammengefasst, spiegelt aber nicht notwendigerweise die Priorität wieder. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kartierung und nachfolgende Beprobung erlaubte uns, 3 Schlammvulkane (SV) neu zu entdecken und ein halbes Dutzend weitere aufzuspüren, wobei wegen fehlender Beprobung unklar ist, ob tatsächlich Schlammbreccie bis zum Meeresboden aufdrang.</li> <li>• Erster erfolgreicher Einsatz von <i>SAPPI</i> (Satellite-linked autonomous pore pressure instrument), das auf dem aktiven, gashydratführenden Schlammvulkan <i>Capt. Arutyunov</i> in ca. 1500 m Wassertiefe ausgesetzt wurde. Das System misst für programmierten Zeitraum Temperatur und Porendruck, beides Indikatoren für Fluidodynamik, und koppelt dann eine Dateneinheit ab, die auftaucht. Sie sendete im Januar 2004 Daten, die transiente Schwankungen im Porenwasser-Innendruck im Bereich von einigen 100 Pa über die Zeit belegte.</li> <li>• Entdeckung eines Salzdiapirs im unteren, südwestlichen Teil des Gibraltar-Keils.</li> <li>• Einige SVs mit Gashydratvorkommen und Methan- und Biomarkerwerten, die auf starke Aktivität schliessen lassen, wurden beprobt; die Porenwasserchemie unterstützt diese hydrogeologische Aktivität.</li> <li>• Nichtsdestotrotz ist der Grossteil der insgesamt 13 angesehenen Strukturen momentan inaktiv. Chimneys (Karbonatschlote), die oft zonierte sind und die normalerweise im Sediment wachsen und das "Kanalsystem" des SV darstellen, liegen an der Oberfläche und wurden zu Dutzenden mit der TV-Greifer geborgen.</li> <li>• Datierungen (<sup>14</sup>C, U/Th) und Isotopenmessungen laufen, um die Dynamik des Fluidflusses im Keil über die Zeit zu ergründen.</li> <li>• Manche SVs und "mounds" mit Kaltwasserkorallen-Vorkommen, wobei der Grossteil der Organismen tot war.</li> <li>• Wärmestrom über SVs unspektakulär (d.h. weder erhöht noch erniedrigt relativ zur Umgebung des Sedimentkeils), dafür aber an den Deformationfronten sowie an Überschiebungsrampen im Keil erniedrigt. Letzteres weist auf aktive Verschuppung durch tektonische Prozesse zum jetzigen Zeitpunkt hin.</li> <li>• Turbidite auf den Tiefseeoberflächen, vor allem im Norden des Studiengebietes, wo die aktive Marques de Pombal-Störung untersucht wurde; Datierung der Rutschungsablagerungen erfolgt über <sup>14</sup>C und <sup>210</sup>Pb.</li> <li>• Rutschung hat vor extrem kurzer Zeit stattgefunden, zumindest die remobilisierte Zunge am Schlamstrom am SW-Ende, da dort die Porenwasserzusammensetzung noch im Ungleichgewicht mit der Umgebung ist. Die Rutschungssedimente sind ansonsten sedimentologisch einförmig und strukturlos, aber aufgrund hoher Tongehalte mechanisch wenig kompetent</li> <li>• Rutschung als multiples Ereignis, evtl. erdbeben-induziert, aber definitiv jünger als 1755 (siehe oben). Umgekehrt geben die Wärmestromwerte Hinweise darauf, dass er der Sedimentkeil eher als 1755er Epizentrum in Frage kommt als die Marques de Pombal-Störung oder die Gorringe-Bank im Norden. Ein intrakrustaler Bebenherd an der Gorringe-Bank ist jedoch als Erdbebenauslöser nicht auszuschliessen.</li> </ul>

#### Innovationsgrad der Ergebnisse / Vorteil gegenüber Konkurrenz:

Die Ergebnisse von SO175 sind weniger in Konkurrenz, sondern vielmehr komplementär zu denen anderer Institute zu sehen. Um ein tektonisch komplexes Gebiet wie den Gibraltarbogen auf versch. Aspekte hin marin-geologisch zu untersuchen, ist eine konzertierte Aktion notwendig. Folglich wurden Kollegen aus F, ES, UK, B und P gewonnen, die einerseits ihre bisherigen Daten zur Verfügung stellten, umgekehrt am SO175-Material weiterarbeiteten und so (und mittels von Folgeexpeditionen in den Jahren 2004 und 2005) eine nahezu lückenlose Bathymetrie der Region sowie zahllose wertvolle Daten zusammenbrachten.

Innovativ daran ist zum einen die Eingrenzung, wie sich die Naturkatastrophe 1755 abgespielt hat und wie nicht, und wie wenig hydrologisch und biologisch aktiv manche der Entwässerungsstrukturen (mud volcanoes) zur Zeit sind. Auch die Vorkommen an Gashydrat, das lange als Energiereserve angesehen wurde, sind in der Region masslos überschätzt worden. Bei SO175 wurde vergleichsweise wenig und selten Gashydrat geborgen. Weiterhin innovativ war die chemische Datierung von Grossrutschungereignissen an der Marques de Pombal-Störung, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf seism. Tremor zurückgeht.

#### Konkrete praktische Anwendungsmöglichkeiten der Vorhabensergebnisse:

Den wohl wichtigsten Nutzen der Ausfahrt FS Sonne SO175 stellt der erste erfolgreiche Einsatz der Porendruck-Temperatur-Messtation SAPPI dar (siehe oben). Dieses System, dass den Porendruck als erdbebenverboten aufzeichnet, könnte zu einem Frühwarnsystem weiterentwickelt werden. Hierzu wäre erforderlich, statt einer autonomen Messtation mit Auftriebskörper eine Verankerung am Meeresboden zu schaffen, die via Boje mit Energie versorgt wird und so auch Daten in Echtzeit an Land sendet (siehe Der SPIEGEL, Heft 10/2004, S. 169).

Ansonsten dient die Vielfalt der Ergebnisse dem Erkenntnisgewinn der Grundlagenforscher per se. Hierbei sind insbesondere die Einblicke in dynamische Ökosysteme wie jene an den mud volcanoes und den Kaltwasserkorallen-Bergen hervorzuheben, da sie den Einfluss natürlicher (Ausstrom warmen Mittelmeerwassers) als auch anthropogener Prozesse (Fischerei) beleuchten.

#### Kooperationspartner:

DFG-Research Centre Ocean Margins (RCOM) und FB 5, University Bremen, 28359 Bremen, Germany

IfM-GEOMAR Research Centre, University Kiel 24148 Kiel, Germany

Max Planck Institute for Marine Microbiology, 28359 Bremen, Germany

Instituto Geológico e Mineiro (Geological Survey), Departamento de Geologia, 2721-866 Alfragide, Portugal

IGME Instituto Geológico y Minero de España / Geological Survey of Spain, 28003 Madrid, Spain

Université de Bretagne Occidentale / Institut Universitaire Européen de la Mer, 29280 Plouzane, France

Unitat de Tecnologia Marina – CSIC, 08003 Barcelona, Spain

Renard Centre of Marine Geology (RCMG), University of Ghent, 9000 Gent, Belgium

Department of Earth Sciences, University of Bristol, Bristol BS8 1RJ, U.K.

Oktopus GmbH, 24594 Hohenweststedt, Germany

Spiegel-TV, 20457 Hamburg, Germany

Reederei Forschungsschifffahrt (RF), 28209 Bremen, Germany

#### Patente/Schutzrechtanmeldungen aus dem Forschungsvorhaben:

entfällt

Zur Veröffentlichung der Informationen bezüglich des o.a. Forschungsvorhaben erklären wir hiermit unser Einverständnis.

Bremen, 15.06.2005

Ort, Datum

Unterschrift

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN <b>ISSN 0931-0800</b>	2. Type of Report <b>Berichte der Geowissenschaften, Univ. Bremen</b>
3a. Report Title <b>GAP cruise report: Gibraltar Arc Processes, FS Sonne SO175</b>	
3b. Title of Publication <b>Berichte der Geowissenschaften, Univ. Bremen, No. 228</b>	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) <b>Achim Kopf (ed.) and GAP Team</b>	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	
5. End of Project <b>31.03.2005-06-13</b>	
6. Publication Date <b>2004</b>	
7. Form of Publication <b>Book</b>	
8. Performing Organization(s) (Name, Address) DFG-Research Centre Ocean Margins (RCOM) & University Bremen, 28359 Bremen, Germany IfM-GEOMAR Research Centre, 24148 Kiel, Germany Max Planck Institut Mar. Mikrobiol., 28359 Bremen, Germany Instituto Geológico e Mineiro, 2721-866 Alfragide, Portugal IGME Instituto Geológico y Minero de España / Geological Survey of Spain, 28003 Madrid, Spain Université de Bretagne Occidentale, 29280 Plouzane, France Unitat de Tecnología Marina – CSIC, 08003 Barcelona, Spain Renard Centre Marine Geology, Univ. Ghent, 9000 Gent, Belgium Dept. Earth Sciences, Univ. Bristol, Bristol BS8 1RJ, U.K. Oktopus GmbH, 24594 Hohenweststedt, Germany Reederei Forschungsschifffahrt (RF), 28209 Bremen, Germany	
9. Originator's Report No. <b>Universität Bremen</b>	
10. Reference No. <b>03G0175A</b>	
11a. No. of Pages Report <b>218pp.</b>	
11b. No. of Pages Publication	
12. No. of References <b>98</b>	
14. No. of Tables <b>8 (plus 4 in Appendix)</b>	
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	
15. No. of Figures <b>87 (plus 34 in Appendix)</b>	
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date) see list of publications related to SO175	

**18. Abstract**

Expedition SO175 using *FS Sonne* aimed for a multidisciplinary geoscientific approach with an international group of researchers. Methods covered the entire span from geophysical data acquisition (seafloor mapping, echography, seismic reflection), sediment coring at sites of active fluid venting, *in situ* heat flow measurements across the entire length of the Gibraltar thrust wedge, the deformation front, landslide bodies, and mud volcanoes, and finally the deployment of a long-term pore pressure probe. Video-supported operations helped to identify fluid vent sites, regions with tectonic activity, and other attractive high priority targets. Qualitative and quantitative examinations took place on board and are continued on land with respect to pore pressure variation, geomicrobiology, sediment- and fluid mobilization, geochemical processes, faunal assemblages (e.g. cold water corals), and gas hydrates (flammable methane-ice-crystals). Main focus of the expedition has been a better understanding of interaction between dynamic processes in a seismically active region with slow plate convergence.

In the context of earthquake nucleation and subduction zone processes, the SO175 research programme had a variety of goals, such as:

- To test the frictional behaviour of the abyssal plain sediments.
- To explore the temperature field of the 1755 thrust earthquake event via heat flow measurements.
- To assess the role of fluid venting and gas hydrate processes control slope stability and mud volcanic activity along the Iberian continental margin.
- To measure isotope geochemistry of pore waters and carbonates of deep fluids.
- To quantify microbial activity in Gibraltar wedge sediments.
- To test whether microseismicity in the area corresponds to *in situ* pore pressure changes.
- To find out if enhanced heat flow may be indicative of active subduction.

Initial tentative results during the cruise suggest that there is a component of active thrusting at the base of the wedge, as attested by heat flow data. Based on mostly geochemical evidence, mud volcanism was found less active than previously assumed. Highlights from post-cruise research include the successful deployment of the long-term station and high frictional resistance of all incoming sediment on the three abyssal plains.

**19. Keywords**

Marine geology, 1755 Lisbon earthquake, gas hydrates, mud volcanism, Mediterranean Sea outflow, Gibraltar Arc, Microbiology, submarine landslides

**20. Publisher**

Universität Bremen

**21. Price**

free

**Liste an bisher veröffentlichten wissenschaftlichen Beiträgen im Kontext der SO175-Expedition mit FS *Sonne* (Auswahl):**

**FAHRTBERICHT:**

Kopf, A. (ed.), 2004. GAP cruise report: Gibraltar Arc Processes, FS Sonne SO175, Berichte der Geowissenschaften, Univ. Bremen, No. 228: 218pp. ISSN 0931-0800

**MANUSCRIPTE:**

Kaul, N., Villinger, H., and Kruse, M., 2004. Satellite-linked autonomous pore pressure instrument (SAPPI). *Sea Technology*, 08/2004: 54-58.

Vizcaino, A., Gràcia, E., PALLÀS, R., TERRINHA, P., ESCUTIA, C., DAÑOBEITIA, J.J., JACOBS, C. & scientific party, 2004. Estudio de alta resolución de las fallas activas y procesos sedimentarios asociados al Cañón de São Vicente, margen Sudoeste de Iberia. *Geo-temas*, 6 (5), 215-218.

Kopf, A., 2005. Erdbeben, Hangrutschungen und Tsunamis an Ozeanrändern. Expedition Erde, 2. erw. Auflage, im Druck.

Kopf, A., 2005. Erdbeben: Der Untergang von Lissabon im Jahre 1755. *Spektrum der Wissenschaft*, 11/05, im Druck.

Gutscher, M.A., 2005. The destruction of Atlantis by a great earthquake and tsunami? - A geological analysis of the Spartel Bank hypothesis. *GEOLOGY*, in press (Aug. 2005 issue)

Niemann, H., Duarte, J., Hensen, C., Omoregie, E., Magalhaes, V.H., Elvert, M., Pinheiro, L.M., Kopf, A., Boetius, A., 2005. Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochimica Cosmochimica Acta*, – eingereicht –

Kopf, A., I. Grevemeyer, D. Hebbeln, M.-A. Gutscher, W. Brückmann, C. Hensen, L. Somoza, B. Dorschel, A. Marti, V. Magalhaes, 2005. New findings regarding the proposed Gibraltar subduction zone and the possible source of the Lisbon 1755 earthquake. *EPSL - in Vorbereitung* –

Grevemeyer, I., Kopf, A., Kaul, N., 2005. Geothermal evidence for shear stresses acting on major fault zones in the Gulf of Cadiz. *Geophys. Res. Letts.*, - *in Vorbereitung* –

Grevemeyer, I., Kaul, N., Gutscher, M.A., Kopf, A., 2005. Active underthrusting in the Gulf of Cadiz – a potential source area of the 1755 Lisbon earthquake? *Geophys. J. Int.*, - *in Vorbereitung* –

**CONFERENCE ABSTRACTS:**

Kopf, A., 2004. Earthquakes, landslides and tsunamis at ocean margins: Mechanics, monitoring, mitigation *Proc. EuroMargins Meeting, Barcelona*, 11-13 Nov. 2004.

Gutscher, M.-A., 2004. The search for the source of the Great Lisbon earthquake, *Proc. EuroMargins Meeting, Barcelona*, 11-13 Nov. 2004.

Gutscher, M.-A. and Delila Team, Cadisar 1 and Cadisar 2 Teams (T. Mulder et al.), and GAP Team (A. Kopf et al.), 2004. Gulf of Cadiz: New cruise data provide impetus for deep sea drilling, *Proc. EuroMargins Meeting, Barcelona*, 11-13 Nov. 2004.

Gutscher, M.-A., Thiebot, E., Réhault, J.-P. 2004. Subduction systems in the Western Mediterranean: Assessing the activity and seismic risk, Proceedings CIESM Meeting, Barcelona, June, 2004. (Extended Abstract, 2 Figs.).

Duarte, J., Niemann, H., Hensen, C., Pinhero, L., Magalhaes, V. H., Elvert, M., Boetius, A., 2004. Methane Consumption in Sub-Surface sediments of Mud Volcanoes in the Gulf of Cadiz. *Proc. EuroMargins Meeting, Barcelona*, 11-13 Nov. 2004.

Kopf, A., 2004 (invited). Mud volcanism – a global phenomenon with global impact. EUROCORES meeting, Aveiro/Portugal, March 2004.

Grevenmeyer, I., Kaul, N., Gutscher, M.-A., 2004. The thermal structure of the Gibraltar subduction zone from new heat flow measurements and finite-element modelling, Proceedings EGU Meeting, Nice, April, 2004. Geophysical Research Abstracts, v. 6, CD-ROM.

Nuzzo, M. , E.R.C. Hornbrook, R.J. Parkes, V. H. Magalhaes, L.M. Pinheiro, 2004. Biogeochemistry of molecular H<sub>2</sub> dynamics in mud volcano sediments from the Gulf of Cadiz. Proceedings EGU Meeting, Nice, April, 2004. Geophysical Research Abstracts, v. 6, 06097, CD-ROM.

Gutscher, M.-A., Thiebot, E., Réhault, J.-P. 2004. Locked seismogenic zones in the Western Mediterranean? a critical reassessment of the activity of the Gibraltar and Calabrian subduction zones, Proceedings EGU Meeting, Nice, April, 2004. Geophysical Research Abstracts, v. 6, CD-ROM.

Hebbeln, D., B. Dorschel, A. Freiwald, 2004. Distribution of cold-water corals in the Gulf of Cadiz. ESF- Euromargins Meeting, Barcelona, November 2004, Oral Presentation.

Dorschel, B., A. Fouquet, D. Hebbeln, 2004. Hydrographic forcing of cold-water corals off Ireland. ESF-Euromargins Meeting, Barcelona, November 2004

Vizcaino, A., Gràcia, E., PALLÀS, R., ESCUTIA, C., LEBREIRO, S., GARCIA ORELLANA, J., DAÑOBETIA, J.J., 2004. High-Resolution Imaging of Active structures Offshore on the SW Iberian Margin: Implications for paleoseismic studies. *37th Commission for the Scientific Exploration of the Mediterranean Sea-CIESM*, Barcelona (7-11 June 2004).

VizcaIno, A., Gràcia, E., PALLÀS, R., TERRINHA, P., ESCUTIA, C., DAÑ OBEITIA, J.J., JACOBS, C., 2004. Estudio de alta resolución de las fallas activas y procesos sedimentarios asociados al Cañón de São Vicente, Margen Sudoeste de Iberia. *VI Congreso Geológico de España*, Zaragoza (12-15 Julio).

GRÀCIA, E., Vizcaino, A., Escutia, E., Pallàs, R., Lebreiro, S., García-Orellana, J., Díez, S., Dañobéitia, J.J., 2004. High-resolution imaging of active faults and submarine landslides offshore Portugal (SW Iberian Margin): Paleoseismic implications. *EUROMARGINS Conference*, Barcelona 11-13 November.

Gutscher, M.-A., The Iberia-Africa plate boundary in the Cadiz - Alboran region: subduction, roll-back and back-arc extension. EuroMargins MEDIATIC Meeting, Barcelona, March 2004.

Gutscher, M.-A., G. Westbrook, P. Weaver, J.-P. Henriet, W. Brueckmann, J.-O. Park, K. McIntosh, K. Wang, N. Zitellini, E. Gracia, L. Somoza, 2004. A proposal to drill the basement and accretionary wedge in the Gulf of Cadiz. European IODP/ICDP Meeting, Bremen, March 2004.

Kopf, A., und GAP-Fahrtteilnehmer/innen, 2005. *GAP* (Gibraltar Arc Processes) – Ergebnisse der multidisziplinären Expedition SO175 schliessen Wissenslücken im Golf von Cadiz. SONNE-Statusseminar, Warnemünde 9-11<sup>th</sup> March 2005, p.63-66.

Minning, M., Hebbeln, D., Kopf, A., 2005. Submarine Hangrutschungen – Untersuchungen an Sedimentkernen vom Portugiesischen Kontinentalhang. SONNE-Statusseminar, Warnemünde 9-11<sup>th</sup> March 2005, p.181-184.

Grevemeyer, I., Kopf, A., Kaul, N., Gutscher, M.A., 2005. Die thermische Struktur der Gibraltar-Subduktionszone basierend auf Wärmestrom-Messungen und Finite-Elemente-Modellierung. SONNE-Statusseminar, Warnemünde 9-11<sup>th</sup> March 2005, p.179.

Gutscher, M.-A., Iberia Margin Paleoseimology, ACtive Tectonics and Sedimentology (IMPACTS). IMPACTS Workshop, Brest, March 2005.

Hensen, C., Nuzzo, M., Hornbrook, E.R.C., Brückmann, W., Magalhães, V.H., Parkes, R.J. and Pinheiro, L.M., 2005. The origin of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz. IMPACTS Workshop, Brest, March 2005.

Duarte, J., Niemann, H., Hensen, C., Magalhaes, V. H., Boetius, A., Pinheiro, L.M., 2005. Anaerobic oxidation of methane reduces methane efflux in sub-surface sediments of mud volcanoes in the Gulf of Cadiz. EGU General Assembly, Vienna 2005, Geophysical Research Abstracts, v. 7, CD-ROM.

Niemann, H., Duarte, J., Hensen, C., Omoregie, E., Magalhaes, V. H., Pinheiro, L., Boetius, A., 2005. Diverse Microbial Communities mediate Anaerobic Oxidation of Methane at Mud Volcanoes in the Gulf of Cadiz. EGU General Assembly, Vienna 2005, Geophysical Research Abstracts, v. 7, 08197, CD-ROM.

Nuzzo, M., Hensen, C., Hornbrook, E.R.C., Brückmann, W., Magalhães, V.H., Parkes, R.J. and Pinheiro, L.M., 2005. The origin of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz (E Atlantic). EGU General Assembly, Vienna 2005, Geophysical Research Abstracts, v. 7, 06264, CD-ROM.

Hornbrook, Edward R.C., Christian Hensen,, Danielle Cowan, Marianne Nuzzo, Barry Cragg, Nina Knab, Fiona Brock, Natasha Banning, John C. Fry, Gurpreet Kaur, Sam Kelly, Vitor H. Magalhães, Rich Pancost, R. John Parkes, Luis M. Pinheiro, Andy Weightman, 2005. Stable isotope constraints on carbon recycling below the sulphate-methane transition zone in continental margin sediments. Proc. 7<sup>th</sup> Gas in Marine Sediments Conf., Vigo, Portugal.

Niemann, H., Duarte, J., Hensen, C., Omoregie, E., Elvert, M., Magalhaes, V. H., Boetius, A., Pinheiro, L., 2005. Complete Reduction of Methane Efflux from Mud Volcano Sediments in the Gulf of Cadiz. Proc. 7<sup>th</sup> Gas in Marine Sediments Conf., Vigo, Portugal.

Gràcia, E., Vizcaino, A., Escutia, C., García-Orellana, J., Asioli, A., Lebreiro, S., Diez, S., Bartolomé, R., Dañobeitia, J.J., 2005. Paleoseismic record of the SW Iberian Margin earthquakes based on correlation and dating offshore turbidite events. *Iberian Margin Paleoseimology, ACtive Tectonics and Sedimentology (IMPACTS). Workshop sponsored by ESF-EuroMargins*, Brest (France), 16-18 March.

Gafeira, J., Gràcia, E., Terrinha, P., Vizcaino, A., Danobeitia, J.J., 2005. Morphostructural Mapping of the Marques de Pombal Fault Area (SW Portuguese Margin). *European Geosciences Union (EGU)-05*, Vienna (Austria), 24-29 April.

Vizcaino, A., Gràcia, E., Pallàs, R., Terrinha, P., Diez, S., Dañobeitia, J.J., Masson, D., 2005. Active tectonic and sedimentary processes along the São Vicente Canyon (SW

Iberian Margin): High-Resolution Imaging. EGU General Assembly, Vienna 2005, Geophysical Research Abstracts, v. 7, CD-ROM.

Gómez Sichi, O., Blondel, P., Gràcia, E., 2005. Acoustic textures and seafloor characterisation of submarine landslides: An example from the SW Iberian Margin. *Underwater Acoustics Measurements: technologies and results. FORTH*, Crete (Greece), (28 June-1 July).

Wienberg, C., B. Dorschel and D. Hebbeln, 2005. Distribution of Cold- Water Corals in the Gulf of Cádiz under changing Late Quaternary climate conditions. EGU General Assembly, Vienna 2005, Geophysical Research Abstracts, v. 7, CD-ROM.

Anlage:

Kopf 2005, *Spektrum der Wissenschaft*

## *Erdbeben*

### **Der Untergang von Lissabon im Jahre 1755**

***Vor 250 Jahren veränderten Erdbeben und Tsunamis die Welt.***

Von Achim Kopf

1. November 1755, Allerheiligen: Eine der folgenreichsten Naturkatastrophen der Neuzeit zerstört die portugiesische Hauptstadt Lissabon. Um 9.40 Ortszeit erschüttert ein gigantischer Erdstoß die Region rund um die Metropole, dessen Magnitude heute auf M8.5 - 9 rekonstruiert wird. Kurz darauf findet ein weiteres, zwei Minuten dauerndes Beben statt, gefolgt von einem dritten. Kirchen, Paläste, Brücken und Türme stürzen wie Kartenhäuser in sich zusammen (**Abb. 1**). Eine gigantische Staubwolke verdunkelt den Himmel, ehe die Stadt in Flammen aufgeht. 18.000 Gebäude stürzen ein, und innerhalb der ersten Minuten fallen 25.000 Menschen dem Erdstoß zum Opfer. Laut Augenzeugenberichten tobten die Flammen fünf Tage und Nächte.

Die massive Erschütterung ist in ganz Europa und bis nach Afrika, den Azoren und Kapverden zu spüren. In Schottland und der Schweiz steigen die Wasserstände der Seen, in Holland und Schweden reißen Schiffe aus ihren Verankerungen. Das Epizentrum des Erdbebens scheint einige hundert Kilometer vor der portugiesischen Küste zu liegen und sorgt für den Schlussakkord der Apokalypse: Der Hafenbezirk Lissabons wird von mehreren bis zu 15 Meter hohen Tsunamiwellen heimgesucht, die das gesamte Areal überfluten und verwüsten (**Abb. 1**). Die Tsunamis fordern weitere 20.000 Todesopfer.

Durch das Erdbeben und seine Begleiterscheinungen verlieren rund 60.000 Menschen ihr Leben, die meisten Bewohner der damals 250.000 Einwohnerstadt Lissabon. Die verheerenden Auswirkungen der Katastrophe führen zu einem Zusammenbruch des Glaubens an die "beste aller Welten" (Leibniz) und haben direkte Auswirkungen auf das geistige und kulturelle Leben in Europa. Rationale Erklärungsansätze der Naturwissenschaftler (die schon damals die Ursache in unterirdischen Bewegungen vermuteten) konkurrieren mit generalistischen Schuldzuweisungen der katholischen Kirche, die das Unglück als göttliche Strafe für die in ewiger Sünde verhafteten Menschen interpretierte. Eine philosophische Theodizee-Debatte um Kant, Rousseau und anderen wird losgetreten.

Die allgemeine Verunsicherung der Menschen im am stärksten betroffenen Portugal zusammen mit dem ökonomischen und gesellschaftlichen Rückschlag durch das Beben bedingen in letzter Konsequenz die Vorherrschaft der Britischen Krone als sprichwörtliche Weltmacht. Und bis heute, ein Vierteljahrhundert später, rätseln Erdwissenschaftler über die genaue Lokation und den Mechanismus dieses für die moderne Menschheit so einschneidenden Ereignisses.

Geologisch betrachtet ist der Kontinentalrand Südeuropas westlich und südlich von Portugal eine wenig erdbebengefährdete Region. Die Plattentektonik, d.h. die Drift der rigiden Krustenplatten auf dem zähflüssigen oberen Erdmantel, unterscheidet zwischen verschiedenen Szenarien (**Abb. 2**). Während an passiven Rändern die weniger als 10 km dicke, basaltische Ozeankruste an der durchschnittlich 40 km mächtigen, granitischen Kontinentplatte direkt ansetzt, haben aktive Kontinentalränder eine Nahtstelle. Im Regelfall wird entlang letzterer die sedimentbefrachtete Ozeankruste unter den Kontinent geschoben, weil sie schwerer wiegt und somit in den Erdmantel absinkt. In solchen Zonen konvergierender Krustenplatten spricht man von sogenannter Subduktion (**Abb. 2**).

Subduktionszonen sind die Orte auf der Erde, wo sich etwa 90% alles durch die Plattendrift aufgebauten seismischen Momentes in Überschiebungserdbeben entlädt. Dieser ruckartige Spannungsabbau ist aus zwei Gründen für die Menschheit verheerend. Erstens gefährdet der

Tremor an sich Leben und Wohl der Menschen in der betroffenen Region. Infrastruktur wie Architektur, Verkehrswege und Leitungssysteme fallen dem Erdstoss zum Opfer (**Abb. 3**). Während Hochhäuser seit geraumer Zeit so konstruiert werden, dass sie Beben bis mittlerer Magnitude standhalten, ohne zu kollabieren, sind insbesondere ältere Gebäude mit hohen, nicht unterstützten Dächern einsturzgefährdet. Zudem können Strom- oder Gasleitungen gekappt werden, an deren Bruchstellen akute Feuergefahr besteht (**Abb. 3**).

Zweitens ist neben der Erschütterung die Kinematik der überfahrenden Platte bedeutsam, da sie mitunter den darüberliegenden Wasserkörper in Bewegung versetzt. Im Regelfall taucht in einer sogenannten Subduktionszone eine ozeanische Krustenplatte unter einen Kontinent ab (**Abb. 2**). Je nach Alter der Ozeankruste hat sich im Laufe der Jahre und Jahrtausende ein bis zu einige Kilometer dickes Paket von Sedimenten auf der Kruste abgelagert. Diese Sedimente bestehen aus Abtragungsschutt der Kontinente, der über Flusssysteme, den Wind, oder gravitativen Transport vom Kontinent ins Meer verfrachtet wird. Naturgemäß sammelt sich dieses Material im Tiefseegraben, der die Nahtstelle der beiden konvergierenden Platten darstellt (**Abb. 4**). Die Sedimente, und insbesondere ihre feinen Tonminerale, stellen eine Art Schmiermittel bei der krastalen Bewegung dar. Unmittelbar am Meeresboden haben diese Ablagerungen bis zu 80% Meerwasser im Raum zwischen den Partikeln. Diese Porosität nimmt dann mit der Zeit und im Zuge zunehmender mechanischer Beanspruchung ab, und das Wasser entweicht. Die beiden (sich überlagernden) Prozesse, die zur Wasseraustreibung führen, sind zum einen Kompaktion, zum anderen laterale Einengung. Kompaktion entsteht durch stete Aufschüttung neuen Sediments, das den Überlagerungsdruck erhöht und zu einer exponentiellen Abnahme der Porosität mit der Tiefe führt (**Abb. 4, unten links**). Das Sediment, das durch die Plattenkonvergenz (**Pfeile in Abb. 4, unten**) in den oder unter den Anwachskeil geschoben wird, wird obendrein durch diese tektonische Kollision der Platten ausgepresst, so dass auch in Richtung Kontinent der Grad der Entwässerung exponentiell zunimmt (**Abb. 4, unten rechts**). Folglich entsteht in der Tiefe eine Region, wo die Wassergehalte gering sind, die Temperatur und der Druck aber umgekehrt zunehmen. Dieser Bereich, wo die Schmierung zwischen den Platten schlechter wird und die Reibung stark zunimmt, nennt man seismogene Zone. Hier können Erdbeben entstehen. Das geschieht zyklisch, indem die Gleitbewegung an der Plattengrenze kurzzeitig stockt, die Plattenkonvergenz durch den Konvektionsstrom flüssigen Mantelgesteins jedoch weitergeht, und so Spannung aufgebaut wird. Ab einem gewissen Punkt kann die Kohäsion an der Plattengrenze diesem Spannungsanstieg nicht mehr standhalten, und es kommt zum Bruch. Diese episodische, ruckartige Entlastung des Systems führt im Regelfall zum Rutschen der Kontinentalplatte um einige Zentimeter. In Anbetracht des enormen Gesteinsvolumens, das bewegt wird, und den immensen Spannungsbeträgen, die abgebaut und nach oben weitergegeben werden, kommt es zum Erdstoss.

Die in der seismogenen Zone vorherrschenden Temperaturen erstrecken sich über den Bereich zwischen 120°C (hier ist der Grossteil des Wassers aus den Poren der Sedimente getrieben) und 350°C. Noch tiefer in der Subduktionszone steigen die Temperaturen weiter an, so dass sich die Sedimentgesteine wieder duktil (also ohne ruckartigen Bruch) verformen. Neben dem Erdstoss an sich ruft die ruckartig überfahrende Kontinentalplatte noch einen zweiten Effekt hervor. Da der tiefere Teil der auf dem Erdmantel schwimmenden Kruste (**Abb. 2**) unter dem Meeresspiegel liegt, wird beim Erdbeben der darüberliegende Wasserkörper verdrängt und in eine konzentrische Bewegung vom Bebenherd weg gesetzt (**Abb. 5, oben**). Tsunamis (von japanisch tsu-nami = Hafen-Welle) entstehen durch Massenverlagerungen unter Wasser, wobei das Wasser jedoch nicht fliesst, sondern die Übertragung von kinetischer Energie von Wassermolekül zu Wassermolekül stattfindet. In grossen Wassertiefen haben Tsunamis geringe Amplituden und grosse Wellenlängen und wandern schnell durch den Ozean (mit Geschwindigkeiten bis zu 800 km pro Stunde). Erreicht die Welle den Kontinentschelf, wird sie gebremst, nimmt an Wellenlänge ab, umgekehrt aber an Amplitude (d.h. Höhe) zu (**Abb. 5**). An der Küste kann sie bis über 30 m erreichen und dort Gebäude und Menschenleben gefährden (**Abb. 5, unten**). Neben

der absoluten Erdbebenmagnitude spielt folglich auch die Strömungsphysik im Ozean eine entscheidende Rolle für die Auswirkungen der Tsunamis.

Im Fall des Erdbebens von Lissabon im Jahr 1755 wurden sowohl die Stärke der eigentlichen Erdstösse (auch: Magnitude des seismischen Moments), deren Epizentrum (also der Ort des Bruches im Erduntergrund), sowie die Kinematik der Hafenwellen anhand der geologischen Verhältnisse sowie zeitgenössischer Berichte detailliert rekonstruiert. Nichtsdestotrotz bleibt eine Restunsicherheit hinsichtlich der Vertrauenswürdigkeit der möglichen geodynamischen Interpretation. Hauptgrund hierfür ist die komplexe Situation sich verzahnender Krustenplatten. Der passive Kontinentalrand Europas und Nordafrikas in Richtung Atlantik wird zerschnitten von der sogenannten Gloria-Blattverschiebung, die vom Mittelatlantischen Ozeanrücken ostwärts wandert. Sie verspringt dabei mehrfach um einige km bis 10er km, unterfährt die Azoren, kreuzt die Gorrige-Bank, und mündet schliesslich in den Golf von Cadiz, eine Bucht an der spanischen Südwestküste (**Abb. 6 und 7**). Östlich davon kollidiert der Afrikanische Kontinentalblock mit Eurasien (der Landmasse Europas und Asiens, die geologisch eine Einheit darstellt), so dass sich weite Teile des Mittelmeeres nach und nach verengen und schliessen. Insbesondere im östlichen Mittelmeer führt die Subduktion Afrikas zur Auftürmung eines gigantischen untermeerischen Gebirgszuges, dem Mittelmeerrücken. Im Übergangsbereich von Subduktion im Osten und passivem Kontinentalrand im Atlantik findet Dehnung in der Alboran See statt (**Abb. 6**). Gleichzeitig erfolgt Abtragung in den umgebenden Höhenzügen, der Betischen Kordillere im Norden und dem Rifgebirge im Süden (**Abb. 6 und 7**). Das erodierte Material hat einen gigantischen Keil an Lockersedimenten aufgehäuft, der etliche Kilometer mächtig ist und mit den atlantischen Meeresbodensedimenten interkaliert (**Abb. 8**). Die Verzahnung der Sedimente findet vor allem am Übergang Ozean-Kontinent-Kruste ihren Ausdruck. Diese tektonische Verwerfung ist eine potentielle Quelle des Erdbebens von 1755. Nichtsdestotrotz wird diese Nahtstelle von Wissenschaftlern kontrovers diskutiert und interpretiert. Während eine Expertengruppe die Verwerfung als Fortsetzung der Gloria-Blattverschiebung sieht (**Abb. 7, Punkt 1**), hält eine andere Fraktion die Keilstruktur für eine Subduktionszone, an deren Grenze das Beben nukleierte (**Abb. 7, Punkt 2**). Wieder andere Forscher glauben, der Erdstoss ereignete sich weit dichter an Lissabon selbst. Auch hier gibt es jene, die die Gorrige-Bank (**Abb. 7, Punkt 3**), eine kilometerhohe krustale Schwelle im Atlantik, für den Erdbebenherd halten, und andere, die die Marques de Pombal-Verwerfung nahe der portugiesischen Küste favorisieren (**Abb. 7, Punkt 4**). Während die Gorrige-Bank, wo die Ozeankruste ineinander verschuppt ist und sich als untermeerisches Gebirge bis 25 m unter den Meeresspiegel aufwölbt, von ihrer Geometrie als Bebenherd 1755 prinzipiell in Frage kommt, erscheint die nur ca. 700 km<sup>2</sup> grosse Marques de Pombal - Region zu klein, einen Erdstoss der Magnitude M8.5 oder mehr zu erzeugen. Beiden Gebieten ist gemein, dass der ruckartige Versatz auf der Verwerfung deutlich über 20 Metern liegen muss, um das 1755er Erdbeben zu erklären. Derart hohe koseismische Rutschungen des Untergrundes sind eher unwahrscheinlich. Prinzipiell kann man für jede der vier Hypothesen gewissenschaftliche Argumente ins Feld führen, die letztlich nicht widerlegt werden können, da die historische Überlieferung von 1755 lückenhaft ist und direkte Messdaten aus dieser Zeit nicht vorliegen. Erst in jüngster Vergangenheit gelingt es den Geophysikern und Seismologen präzise, Ort und Richtung der Herdlösung in der Tiefe zu messen. Jüngste Erdbeben, die mit neuester Messtechnik erfasst wurden, weisen im Regelfall nur Versätze von wenigen Metern auf der seismogenen Störungsbahn auf.

Ungeachtet der geringen Datenfülle helfen Computersimulation, die damalige Katastrophe zu verstehen. Da sich die geologische Situation extrem langsam ändert (Afrika gleitet mit einer Rate von lediglich ca. 4 mm pro Jahr unter Eurasia), sind Augenzeugenberichte von Zeitzeugen der begrenzende Parameter. Legt man für die Tsunamimodellierung die Höhe und Ankunftszeit der Welle an verschiedenen Orten von den Küsten Iberiens, Nordafrikas, der Azoren und der

Kapverden zugrunde, kann man - mit gewissen Unsicherheiten - auf den Ausgangspunkt des Bebens und dem Versatz an der tektonischen Verwerfung rückschliessen. Die Rechenarbeit in diesem Feststoff (Erdkruste) - Flüssigkeits (Meerwasser) - Modell erledigen leistungsstarke Computer, denen man die Rahmendaten zuvor einfüttert. Bei einem Test der vier vorgeschlagenen Erdbebenherde liefert die Modellierung erstaunliche Resultate. Zunächst kann man jedoch ein Beben entlang der Gloria-Blattverschiebung (**Abb. 7, Punkt 1**) ausschliessen, da beim blossen Aneinander-Entlanggleiten zweier Krustenblöcke keine nennenswerte Vertikalbewegung stattfindet. Folglich wird auch kein Wasser verdrängt, was einen Tsunami hervorrufen könnte (vgl. **Abb. 5 oben**). Indirektes Indiz dafür ist das relative starke Erdbeben von 1969, das einen Magnitude von 7.9 erreichte, das umgekehrt aber weder einen Tsunami hervorrief noch anderweitig messbaren Schaden anrichtete. Dieses Beben konnte relativ präzise auf der Horseshoe-Verwerfung lokalisiert werden, einem Blattverschiebungssegment, das von der Gorringe-Bank in den Golf von Cadiz weiterläuft (**Abb. 7**).

Von den drei verbleibenen Regionen, die als Bebenherd im Jahr 1755 in Frage kommen, ist die Basis des Sediment-Gesteinskeils westlich der Strasse von Gibraltar (**Abb. 7, Punkt 2**, und **Abb. 8**, rote Linie) am wahrscheinlichsten. Wissenschaftler der Universität Brest in Frankreich interpretieren ihre tomographischen Daten, die bis in 1500 km Erdtiefe reichen, als ein nach Osten unter das Mittelmeer sinkendes Krustensegment. Diese möglicherweise heute nicht mehr aktive Subduktionszone weist die erforderliche Geometrie auf, ein Überschiebungserdbeben erklären zu können. Bei einer Krustenbewegung von 10 mm pro Jahr in Richtung Osten und einer Krustenscholle von ca. 200 x 200 km vor der Meerenge von Gibraltar bedarf es lediglich 1000 - 2000 Jahre, um 10 - 20 m Netto-Bewegung zu erreichen. Unterstellt man weiterhin, der Spannungsbetrag dieser Konvergenzbewegung würde von einem Moment zum nächsten ruckartig entladen, wie es beispielsweise bei einem Erdbeben geschieht, wird ein Tremor erzeugt, der einer Moment-Magnitude von 8.6 - 8.8 entspricht. Dieser Wert liegt exakt in den rekonstruierten M8.5 - 9 des Lissabon Erdbebens vor einem Vierteljahrtausend.

Nimmt man also bei der Tsunami-Modellierung an, bewege sich eine 200 x 200 km grosse Scholle westwärts, kommt man zu realistischen Annahmen hinsichtlich der Magnitude, aber auch des Ortes des Bebens. Ein ähnlich vehementes Beben unter der Gorringe Bank (**Abb. 7, Punkt 3**) oder an der Marques de Pombal-Störung (**Abb. 7, Punkt 4**) zu generieren, ist bei den geologischen Gesetzmässigkeiten dort extrem unwahrscheinlich. Keine der dort bekannten Verwerfungen würden derart grosse Versatzbeträge aufweisen. Zudem wäre das 1755er Beben in Südmorokko nicht so stark gespürt worden, hätte das Epizentrum so weit im Norden gelegen.

Betrachtet man nun die Details des favorisierten Modells eines Mega-Überschiebungsbabens, sieht man, dass bereits eine Viertelstunde nach dem Erdstoss die Küste am Kap St. Vincent (Südportugal; **Abb. 9**) von einer mehr als 10 m hohen Hafenwelle heimgesucht wurde. Minuten später ereilen viele Regionen der spanischen, portugiesischen und marokkanischen Atlantikküste das gleiche Schicksal. Cadiz und Lissabon, die etwas rückwärtig der eigentlichen Küstenlinie gelegen sind, treffen die Tsunamis nach über einer Stunde. Selbst Porto, im Norden Portugals gelegen, und Madeira entrinnen der Flut nicht (**Abb. 9, 10**). Hierbei ist erstaunlich, wie gering der ursprüngliche Vertikalversatz der Krustenblöcke ist. Die besagte Krustenscholle hat sich bei ihrer Bewegung in Richtung Atlantik frontal nur etwa 11 m gehoben; dort, wo sie ehmals lag, ist der Meeresboden sogar 6 m abgesackt. Diese Ergebnisse lassen sich ebenfalls aus den Modellrechnungen der Forscher aus Brest und Lissabon ableiten.

Trotz der brillanten Übereinstimmung dieser Tsunamimodellierungen mit den tatsächlichen Beobachtungen vor 250 Jahren streiten sich die Gelehrten nach wie vor, inwieweit das Subduktionsmodell, oder vielleicht doch nicht eher ein transpressives Kontinentrandmodell am besten die Situation südlich von Lissabon wiederspiegelt. Des Weiteren ist man unter Geowissenschaftlern keinesfalls sicher, was die Wiederkehrzeit von Megabeben in dieser Region

ist. Hinweise hierzu liefert die Datierung von Ablagerungen, deren Auslösemechanismus ein starkes Erdbeben gewesen sein mag: Turbidite und Tsunamisablagerungen.

Als Turbidite bezeichnet man Sedimente, die ein Trübestrom an Lockermaterial nach und nach aus der Suspension verliert, wenn er bei seiner Umlagerung in Richtung tieferes Ozeanbecken läuft. Solche Turbidite erscheinen episodisch in Bohrkernen vor der Iberischen Halbinsel, beispielsweise im Golf von Cadiz (**Abb. 6, 7**) und werden als Ablagerung kleiner Hangrutschungen interpretiert. Durch ein Erdbeben wird Lockersediment auf dem Kontinentsockel (=Schelf) mobilisiert und hangab ins Ozeanbecken geschüttet. Aus der Suspension fallen zunächst grobkörnige Sande aus, die zum Tiefseeton darunter eine scharfe Grenze bilden. Später folgt mittelgrobes, dann feineres Material, so dass eine Gradierung entsteht (**Abb. 11**). Jede Abfolge von grob bis fein stellt ein (erdbebenbedingtes) Rutschereignis dar. Portugisische und britische Wissenschaftler fanden über 20 solcher Turbidite in einer Abfolge von Sedimenten, die von der Gegenwart etwa 35000 Jahre in die erdgeschichtliche Vergangenheit zurückreicht. Daraus ergibt sich, das vor Cadiz etwa alle 1000-2000 Jahre ein Starkbeben stattfindet. Die seismisch ausgelöste Mobilisierung des Materials ist das Resultat der ruckartigen Versteilung von Teilen des Kontinentalhangs infolge des Bebens. Erdstöße treten oft in relativ regelmässigen Intrervallen auf, die jedoch regional schwanken. Je langsamer die Bewegungsrate der Platten aufeinander zu ist, desto länger ist auch das Interval zwischen zwei Beben. Der Antrieb der Krustenplatten auf dem flüssigen Erdmantel ist indes ein kontinuierlicher Prozess, der lediglich temporär blockiert sein kann. Die kinetische Energie wird ständig aufgewandt, kann aber nicht immer in Krustenplattenkonvergenz übertragen werden. Dann kommt es zu Reibungszunahme und Stillstand zwischen den Platten, ehe der metastabile Zustand dann ruckartig durch das Beben (d.h. mechanischen Bruch zuvor kohäsiven Gesteins) aufgebrochen wird.

Die Datierung der jüngsten Turbiditablagerung im Golf von Cadiz zeitigte ein Alter, das um 1755 liegt. In den 250 Jahren danach ist sehr wenig Sediment auf dieser Schüttung abgelagert worden. Anhand der Verteilung der turbidite in verschiedenen Teilen des Golfes von Cadiz sowie ihrer lokalen Mächtigkeit haben Forscher zudem das Volumen an Gesteinsmaterial abgeschätzt, das am Hang abgerutscht ist. Schichtdicken von 20 cm bis 2 Meter entsprechen einer Rutschmasse von über einem Kubikkilometer Materials, dass beim Beben instabil wurde und gravitativ in tiefere Beckenregionen strömte. Ähnlich den Turbiditen sind auch die Ablagerungen von Hafenwellen datierbar. In Abhängigkeit der Höhe der Welle kann sie einige hundert Meter auf den Küstengürtel schwappen oder sogar in Lagunen, Buchten, oder aufwärts in Flussläufe wandern, ehe ihre mitgerissene Sedimentfracht erneut zur Ablagerung kommt. Aufgrund der Energie des Tsunamis ist deren typische Ablagerung ein schlecht sortiertes Potpourri aus groben Partikeln, meist Sanden und Schutt, das weit über natürliche Barrieren oder Deiche transportiert wird. In der Region um Cadiz an der spanischen Südwestküste (**Abb. 9**) fand man hinter einer Sandbarriere von 6 m Höhe eine Tsunami-Ablagerung, die mit dem 1755 Lissabonbeben zeitlich korreliert. Eine ältere, ähnlich zusammengesetzte Schicht unter der ersten lieferte ein Alter von etwa 2200 Jahren. Geht man vom selben Erdbebenherd für diese Schichten aus, ergibt das zweite Beben um die Zeit von 200 v.Chr. eine Wiederkehrspanne von Megabeben von knapp 2000 Jahren. Dieser Wert stimmt relativ gut mit den durchschnittlich ca. 1700 Jahren aus den Turbiditabfolgen überein.

Laut Statistik müsste die Region vor der Iberischen Halbinsel bis auf weiteres ungefährdet sein hinsichtlich seismischer Erschütterungen, denn das Lissabonbeben jährt sich erst zum 250sten Male, wohingegen Turbidite bestenfalls alle 1000, wenn nicht 2000 Jahre auf Megabeben deuten. Umgekehrt gab es in der Region auch in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts schwere Erdbeben (bis Stärke 7.9, wie beispielsweise 1969 an der Horseshoe-Verwerfung; **Abb. 6 und 7**). Auch im benachbarten westlichen Mittelmeer kommt es ständig zu schweren Erdbeben, wie kürzlich in Algerien (in der Region um Thenia im Norden des Landes, sowohl im Mai 2003

als auch im Januar 2004) oder Marokko (im Februar 2004 in der Stadt Al-Hoceima). Obgleich das Gros dieser Beben (ausgenommen Algerien) für die Menschheit nicht immer gefährlich war, ist es eine trügerische Ruhe des Planeten. Forscher versuchen folglich heutzutage fieberhaft, die Erdbebenmechanismen nahe der Iberischen Halbinsel genauer zu verstehen. Jüngste marine Expeditionen, wie beispielsweise mit dem deutschen Forschungsschiff *SONNE* (**Abb. 12, oben**), haben unter anderem zum Ziel, die für den mechanischen Bruch und Spannungsabbau des Untergrundes kritischen Kontrollparameter zu messen. Da sich das Versagen und plötzliche Rutschen der Verwerfung in der Tiefe oft schon Tage und Wochen vor dem eigentlichen Erdbeben ankündigt, ist ein Ziel der Geologen, Langzeit-Observatorien im Meeresboden zu installieren, die über die Schwankungen von Temperatur und Druck im Untergrund Aufschluss geben. Die Temperatur ist insofern wichtig, als sie die mechanische Reibungswärme zwischen den Krustenplatten anzeigt. Wasser, das in den Poren mariner Sedimente gefangen ist, hat eine hohe Wärmekapazität und transportiert das Signal aus der Erdtiefe über kleine Kanäle und Risse im Gesteinskörper zum Meeresboden. Auch Druckschwankungen infolge krustaler Bewegung und Gesteinsdeformation werden über das poröse Netzwerk nach oben weitergeleitet. Folglich können Stationen, die an geeigneter Stelle einige Meter oder Zehnermeter im Ozeanbodensediment verankert werden, wichtige Daten über Prozesse zu sammeln, die in Tiefen von einigen hundert Metern oder gar Kilometern im Untergrund stattfinden.

Eine solche Station, die Geophysiker an der Universität Bremen entwickelten, wurde zunächst testhalber für den Zeitraum von einem Monat im Golf von Cadiz installiert. Das SAPPI genannte Gerät (Satellite-Linked Autonomous Pore Pressure Instrument, d.h. unabhängiges satellitengestütztes Porendruck-Messgerät) misst gleichzeitig die Temperatur und den Porenwasserdruck in verschiedenen Tiefen. Hierzu dienen Sensoren, die entlang einer Messlanze angebracht sind (**Abb. 12, unten**), die allein durch ihr Eigengewicht in den zumeist weichen Schlamm eindringt. Der Metallschirm verhindert das vollständige Versenken dieser Langzeitstation unterhalb des Ozeanbodens. Aus den Messdaten lassen sich dann der Wärmestrom und Druckschwankungen ableiten, die durch Stressabbau und Fluidfluss in der tieferen Erde hervorgerufen werden. Die Daten werden von einer Elektronikeinheit auf eine Speicherfestplatte geschrieben, die sich in einer wasser- und druckresistenten orangen Kapsel befindet. Über dieser Kapsel sitzt eine zweite, orange Kugel, die als Auftriebsboje arbeitet. Sobald der einprogrammierte Messzeitraum abgelaufen ist, wird die obere Kapsel entkoppelt, schwimmt zur Meeresoberfläche, und sendet die Messresultate via Satellit zur Universität. Zukunftsvision der Forscher ist, diesen Prototypen über Zeiträume von Jahren mit einer direkten Daten- und Stromleitung zu versorgen, um in Echtzeit Erdbebenüberwachung vornehmen zu können. Je tiefer die Messsonde im Meeresgrund verankert werden kann (zum Beispiel als Installation in Bohrlöchern), desto verlässlicher werden die Messergebnisse sein.

An Land ist es bereits gelungen, solche Druckschwankungen zu messen oder sogar zu beobachten. Der Kaukasus, ein Gebirge, das durch fortgesetzte Subduktion ozeanischer Kruste bis hin zur Kontinent-Kontinent-Kollision entstand, ist eine Region, wo sowohl Krustengesteine als auch Sedimentserien aufeinander gestapelt wurden und einige Zehnerkilometer Mächtigkeit erreichen. Allein der Sedimentstapel dieses Gebirgskeils beträgt lokal bis weit über 10 Kilometer Dicke. Bei der Kollision des Arabischen Blocks mit Eurasia wurden Sedimentgesteine in Krustentiefe gestossen, die noch Wasser und Gas enthielten. Dieses Material sucht sich heute aufgrund seines geringen spezifischen Gewichts und strömt an der Oberfläche aus. Diese sogenannten Schlammvulkane, die flachkegelige Dome aus Ton und Sand aufwerfen, stehen hydrologisch wie geodynamisch mit der tiefen Erde in Verbindung. Über historische Zeiträume ist überliefert, dass diese "Ventile" in der Kollisionszone regelmässig einige Tage vor grossen Erdbeben aktiv werden. Der Ausstrom an Gas, hauptsächlich Methan, sowie Wässern nimmt zu und führt zu kleinen Schlammrinnen. Wissenschaftler aus Georgien und Aserbaidschan fanden nun heraus, dass die chemische Zusammensetzung der Gase und Wässer vor Erdbeben anders ist als während interseismischer Ruhephasen. Ursache hierfür ist vermutlich die Freisetzung von

Krustenfluiden, die durch den Spannungsabbau vor einem Erdstoss entweichen und dann entlang von Verwerfungen zur Oberfläche aufsteigen. Die Zunahme an Fluidfreisetzung als auch die unterschiedliche Zusammensetzung des ausströmenden Materials sind somit potentiell nutzbar zur Risikoabschätzung nahender Starkbeben.

Unter Wasser, wo sich - wie zu Beginn erläutert - etwa 90% aller Seismizität entlädt, ist ein solches Unterfangen der Langzeitbeobachtung ungleich kostspieliger, da technisch aufwendiger. Das liegt zuförderst an den hohen Drücken in der Tiefe, wo kilometerdicke Meerwasserschichten auf den Messgeräten "lagern". Selbst wenn man technologisch längst soweit ist, die sensible Technologie in Kapseln zu schützen, stellt die Versorgung der Messstation mit Energie in der Tiefe eine Herausforderung dar. Trotz der eklatanten Bedrohung durch Erdbeben und ihre vergesellschafteten Naturkatastrophen wie Hangrutschungen und Tsunamis wird es geraume Zeit dauern, bis ein wirksames Netz von submarinen Überwachungsstationen erstellt ist, um Schwankungen im Stressfeld der Erde zur Frühwarnung gefährdeter Regionen nutzbar zu machen.

## Abbildungsunterschriften

(1)

Zeitgenössische Darstellungen des Erdbebens von Lissabon im Jahr 1755.

(2)

Schematisches Blockbild eines "aktiven" (rechts) und "passiven" (links) Kontinentalrands, die durch einen Ozean getrennt sind. An ersterem, wo Ozeankruste mit Kontinentkruste kollidiert, findet das Gros aller Erdbeben statt. Zudem wird die Ozeankruste versenkt ("subduziert; vgl. Abb. 4) und in der Tiefe aufgeschlossen, wohingegen am passiven Rand Kontinentalkruste kontinuierlich in Ozeankruste übergeht.

(3)

a: Las Ruinas, die Kathedrale von Cathargo, ehemals Haupstadt von Costa Rica, Deckenkonstruktion/Dach fehlt, selbst ein Portalstein hat sich gesetzt;

b: Feuer nach dem Erdbeben von Tokio 1923 (sog. Kanto Erdbeben)

c: zerstörte Stadtautobahn in Kobe, Japan; Januar 1995

(4)

Schnitt durch eine Subduktionszone, der verdeutlicht, wie die meerwasserreichen Tiefseegraben-Sedimente sukzessive entwässern und zum Teil an den Kontinentalrand angelagert werden. In grösserer Tiefe ist soviel Flüssigkeit entwichen, dass die zunächst gleitende Bewegung erlahmt, ehe sie bei einem Erdbeben ruckartig wieder in Gang kommt.

(5)

Oben: Schema des Aufbaus eines Tsunamis; Tabelle zeigt Höhe der "Wand aus Wasser" in Abhängigkeit der Wassertiefe auf dem Kontinentalschelf

Unten: Bilder der Verwüstung in Japan 1993 **auch alternativ andere Fotos**

(6)

Topographische Karte der Region südlich von Lissabon, wo das 1755er Epizentrum vermutet wird. Punkte unterschiedlicher Grösse stellen die jüngsten seismischen Ereignisse dar.

(7)

Schematisches Kartenbild der Region um Gibraltar aus der Vogelperspektive mit den wichtigsten Verwerfungen und anderen geologischen Strukturen, die mit der Erdbebenentstehung 1755 in Zusammenhang stehen. Nummern markieren die möglichen Epizentren des Erdbebens: 1 = Horseshoe-Verwerfung, 2 = Subduktionskeil Gibraltar, 3 = Gorringe-Bank, 4 = Marques de Pombal-Verwerfung.

(8)

Schematischer Querschnitt in W-O-Richtung durch den Sedimentkeil westlich der Strasse von Gibraltar. Die Zeichnung basiert auf reflektierten und rückgestreuten Schallwellen, die während marin-geophysikalischer Expeditionen vom Schiff aus aufgenommen wurden. Ergebnisse von Tiefseebohrungen dienen zur Kalibrierung. Man sieht in den grauen, gelben und hellgrünen Farben Serien, die seit dem Mesozoikum abgelagert wurden. Blaugrüne, dunkelgrüne und rosafarbene Serien stellen dagegen die allochthone (=ortsfremde) Einheit, die aus den nahegelegenen Gebirgen eingetragen wurde. Im Bereich, wo Ozeankruste (blau) mit kontinentaler Kruste (braun/rotbraun) kollidiert, wird das aufliegende Sediment ineinander geschoben und verfaltet. Die Grenzverwerfung zwischen Ozeankruste und Kontinentalkruste (rote Linie) ist in einem Druck-Temperaturmilieu, wo Erdbeben entstehen können.

(9)

Moment-Magnituden (I - X) des Lissabon-Erdbebens in Abhängigkeit der Distanz vom Epizentrum. Selbst in Norddeutschland, den Azoren oder Kapverden war die seismische Entladung zu spüren.

(10)

Modellierung der Tsunami-Entwicklung am 01.11.1755. Die vier Stadien rekonstruieren die Wellenausbreitung einige Minuten nach dem Erdstoss; Farben repäsentieren die Höhe der Welle in der jeweiligen Region.

(11)

Bild eines Sedimentkerns von der Expedition SONNE SO175 im Golf von Cadiz aus ca. 3500 m Wassertiefe. Man sieht die beige farbenen Nannofossil-Schlämme des Meeresbodes, die von einem Turbidit überlagert wurden. Die Basis ist scharf, nach oben wird das Material des Trübestroms graduell feiner, ehe wieder Nannofossil-Schlämme aufgelagert werden.

(12)

Oben: das deutsche Forschungsschiff SONNE beim Auslaufen in Lissabon zu einer 4-wöchigen Expedition in den Golf von Cadiz.

Unten: Langzeitstation zur Messung erdbebenrelevanter physikalischer Kenngrößen wie Temperatur und Porendruck in der Tiefe (links Foto, rechts schematisch).

Achim Kopf ist promovierter Geologe und Professor für Marine Geotechnik am DFG-Forschungszentrum *Ozeanränder* der Universität Bremen. Er befasst sich seit Jahren mit der Entstehung von Erdbeben in Subduktionszonen, und hat an verschiedenen Kontinentalrändern gearbeitet (z. Bsp. Japan, Costa Rica, Guatemala, Kurilen, Griechenland). Vor der Küste Iberiens

erforschte er kürzlich auf einer Expedition mit dem deutschen Forschungsschiff *SONNE* die Ursachen des Erdbebens von Lissabon im Jahr 1755.



Abb. 1a



Abb. 1b

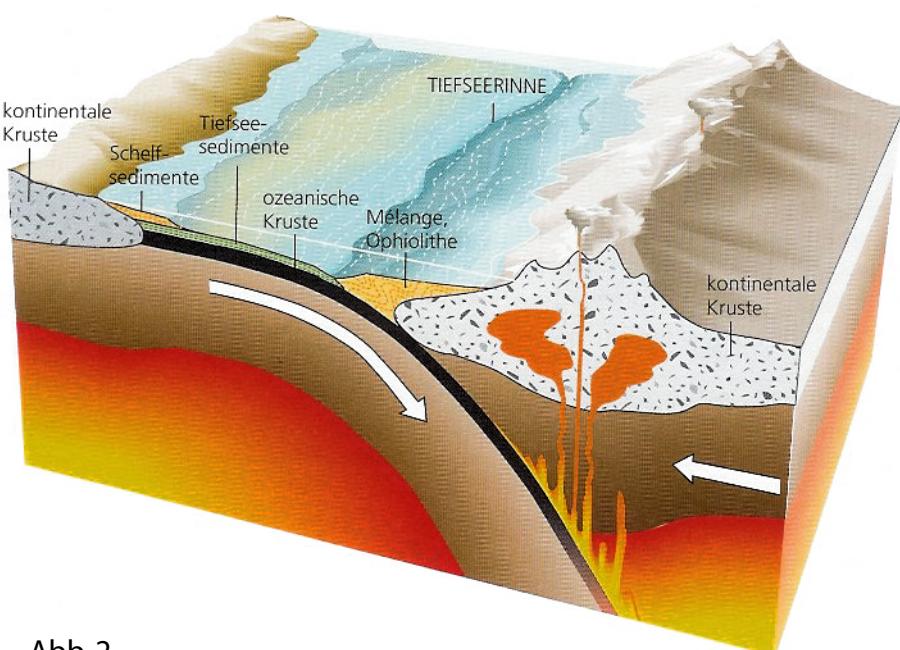


Abb. 2

Abb. 3a



Abb. 3b



Abb. 3c



Abb. 3d



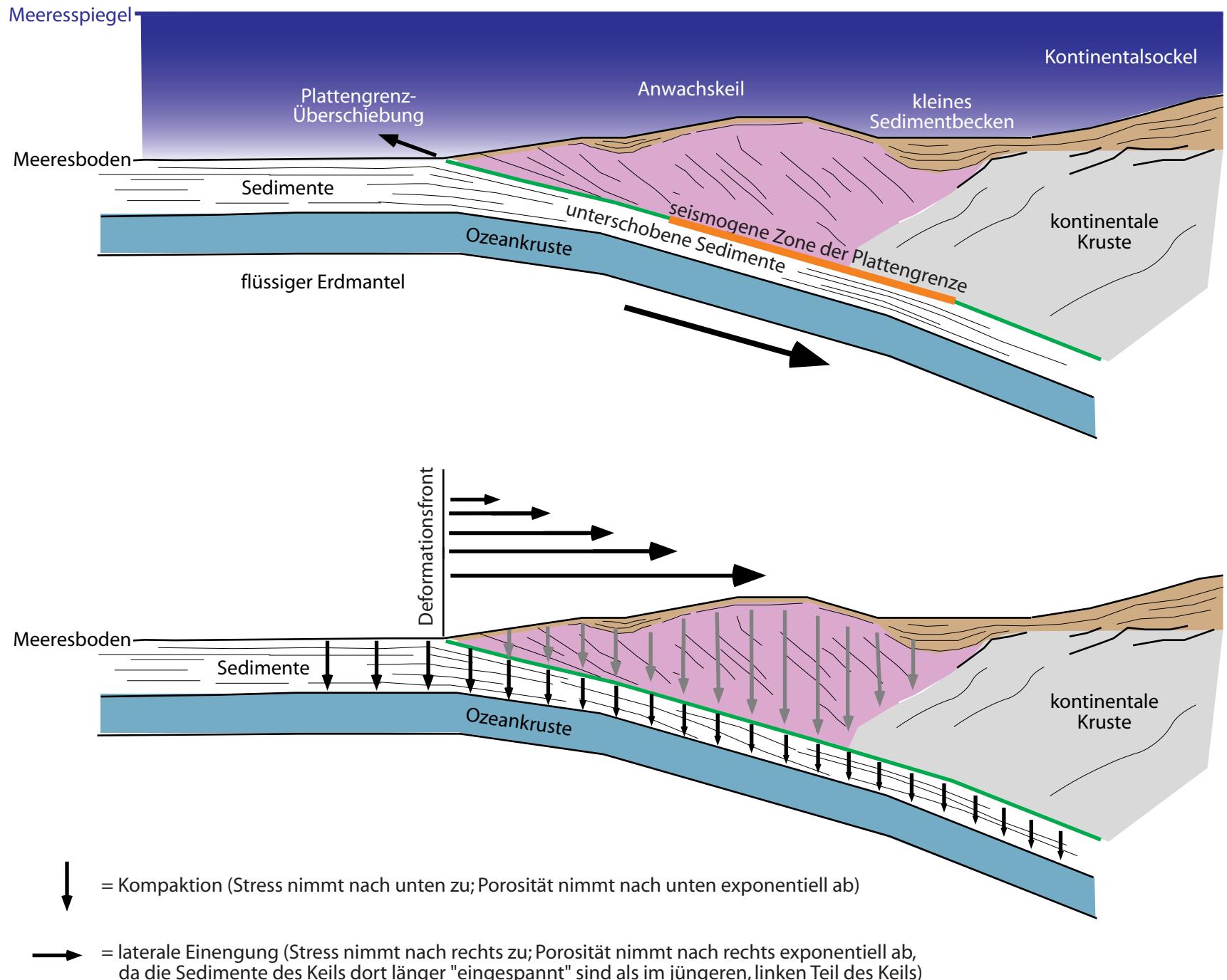


Abb. 4

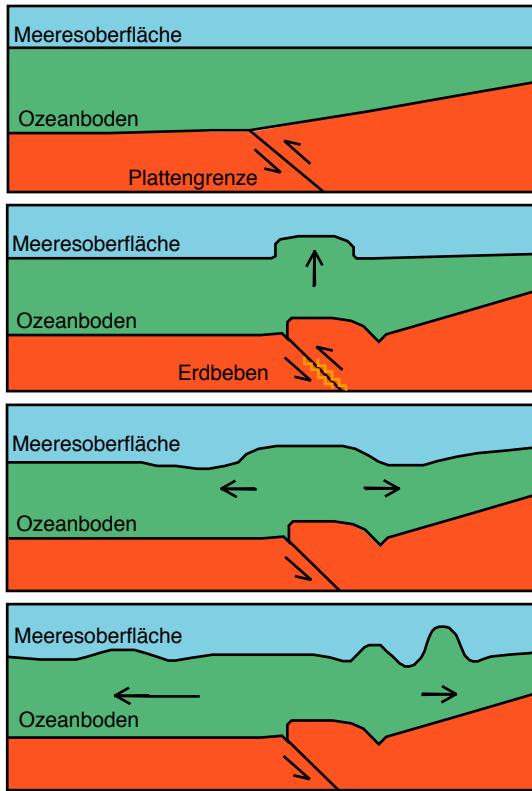


Abb. 5a

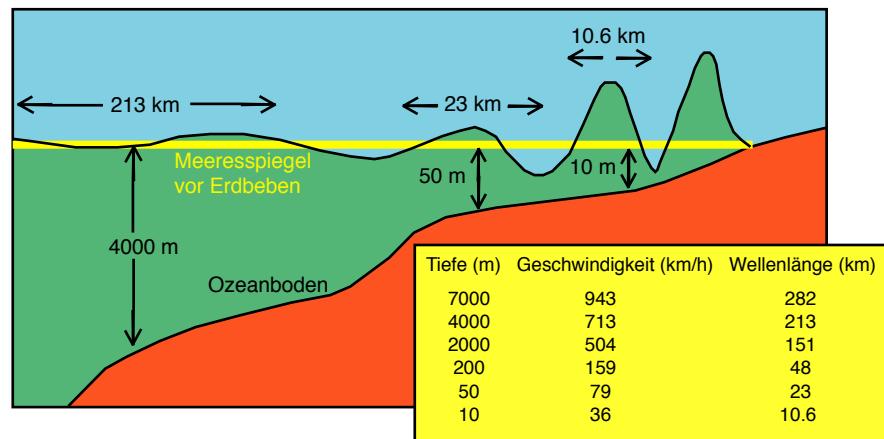


Abb. 5b, c

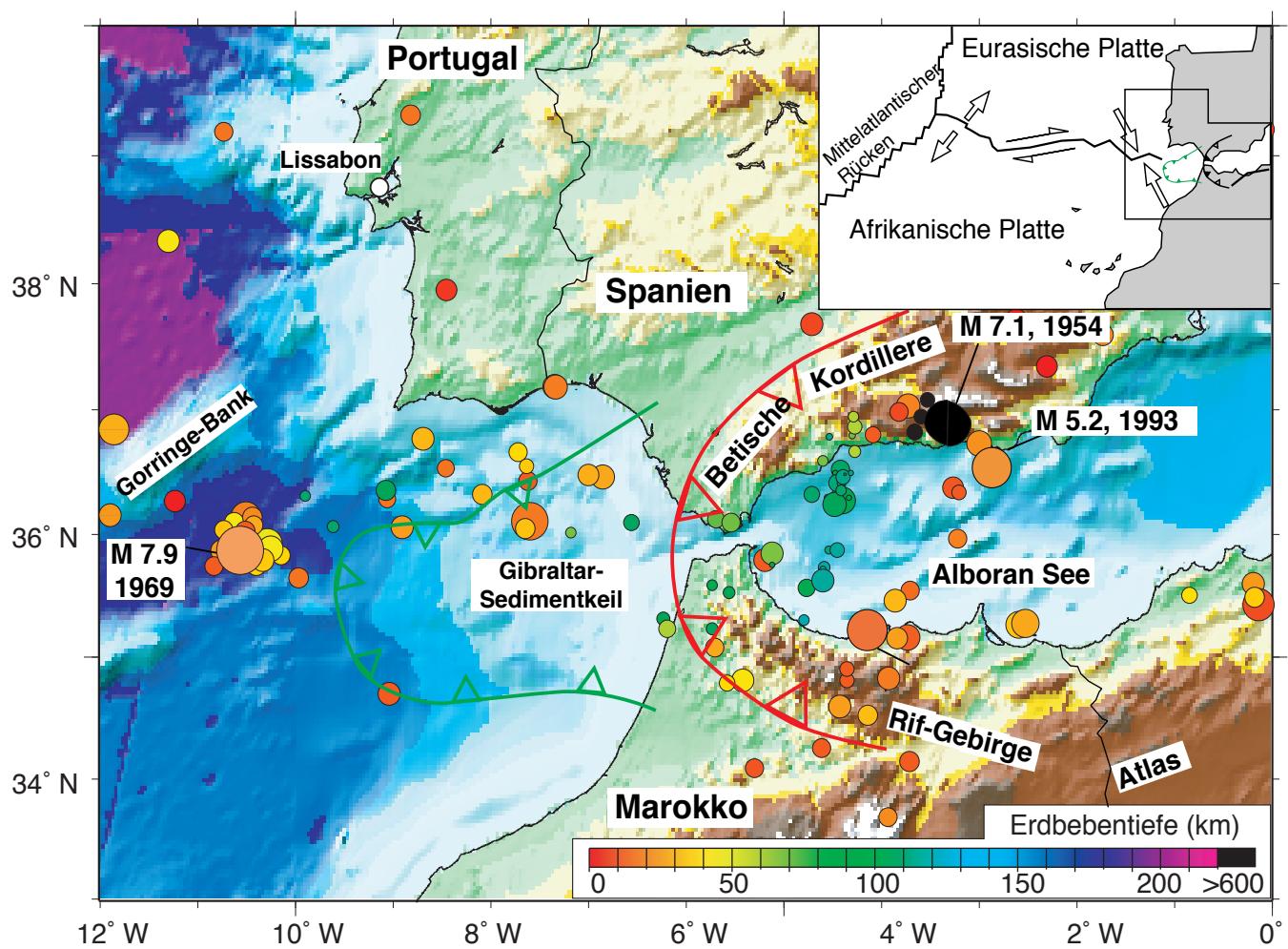
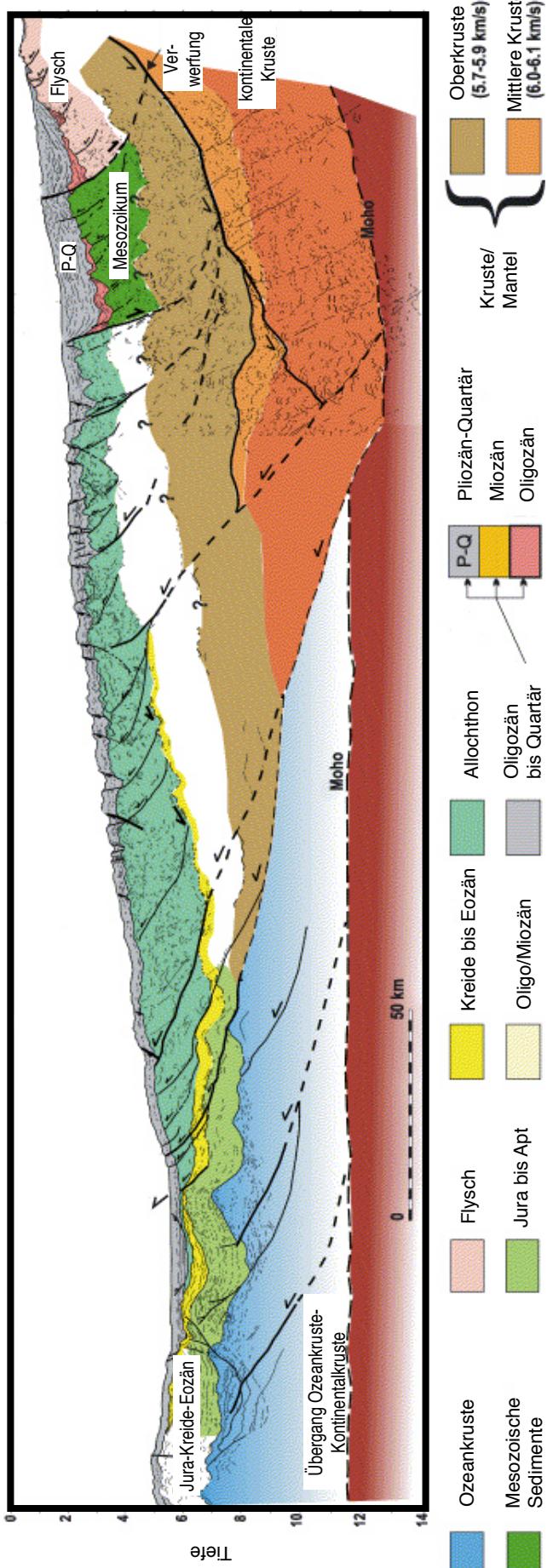


Abb. 6



Moho = Mohorovičić-Diskontinuität, entspricht der Grenze zwischen Erdkruste und Erdmantel

Abb. 8

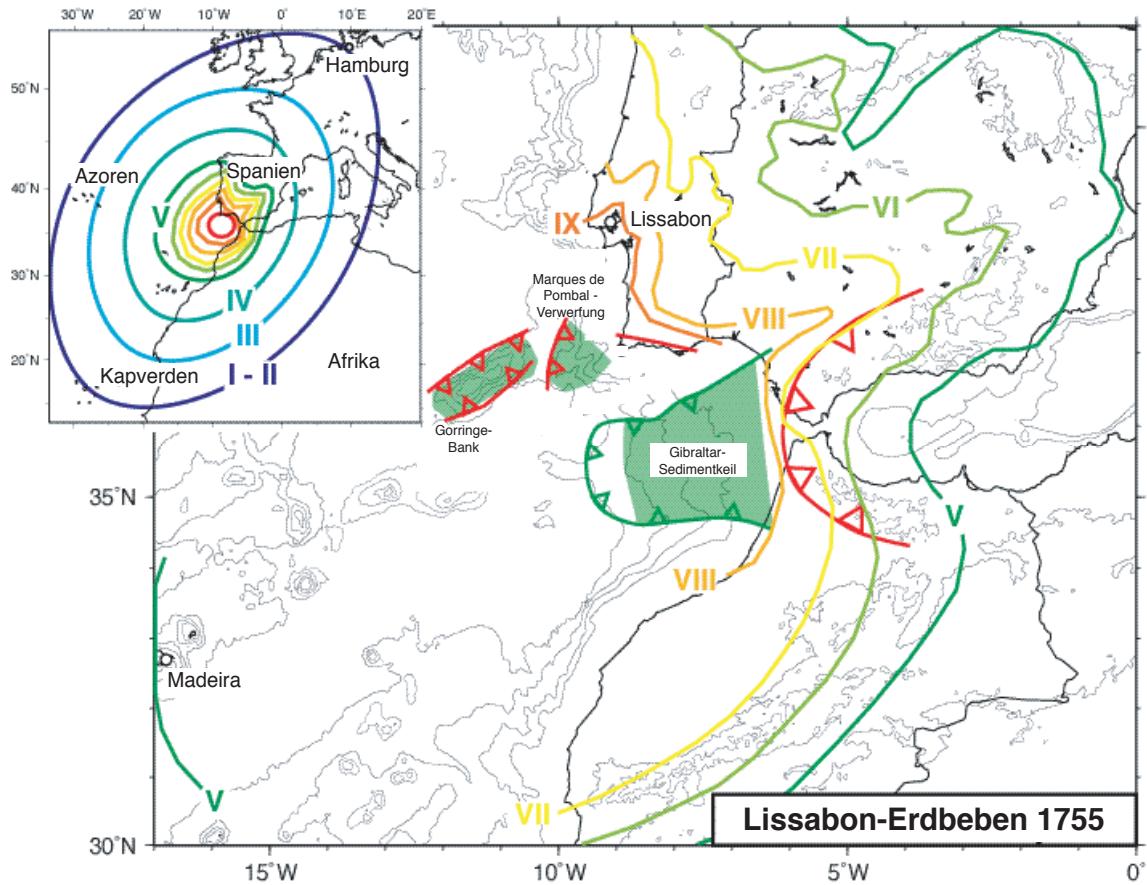


Abb. 9

### Tsunami-Modellierung für ein Megabeben unter dem Gibraltar-Sedimentkeil

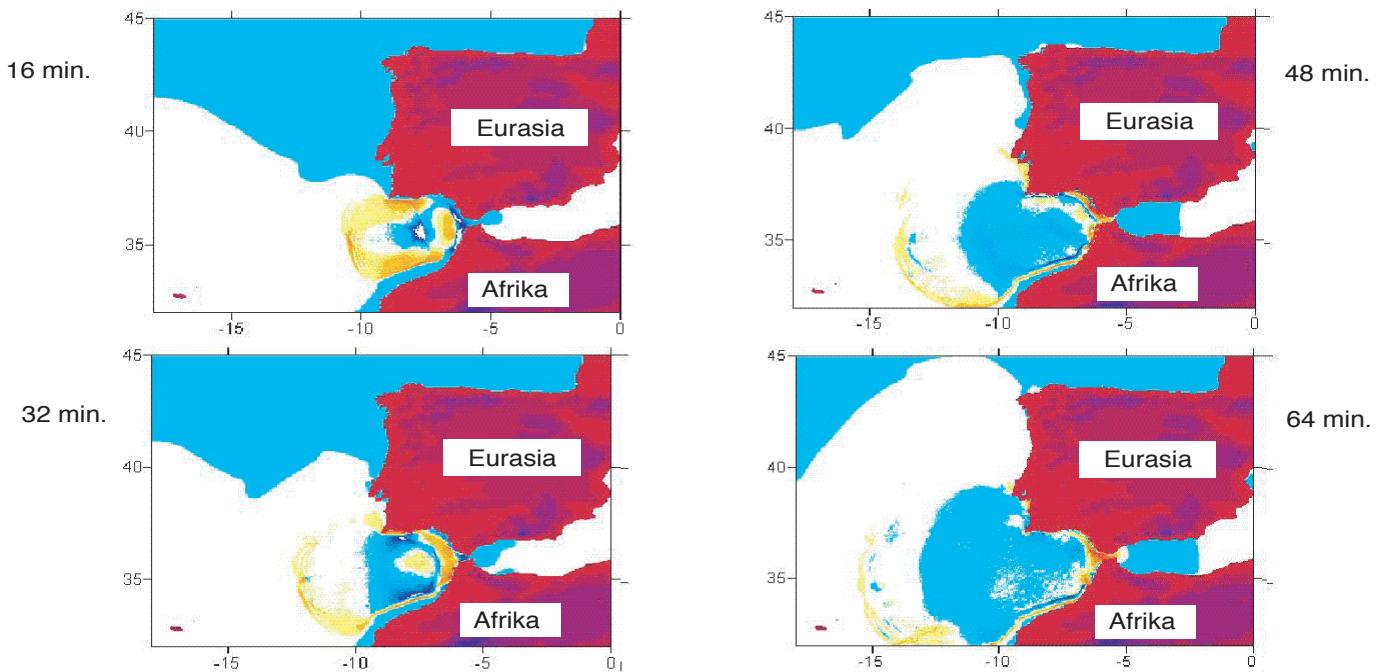
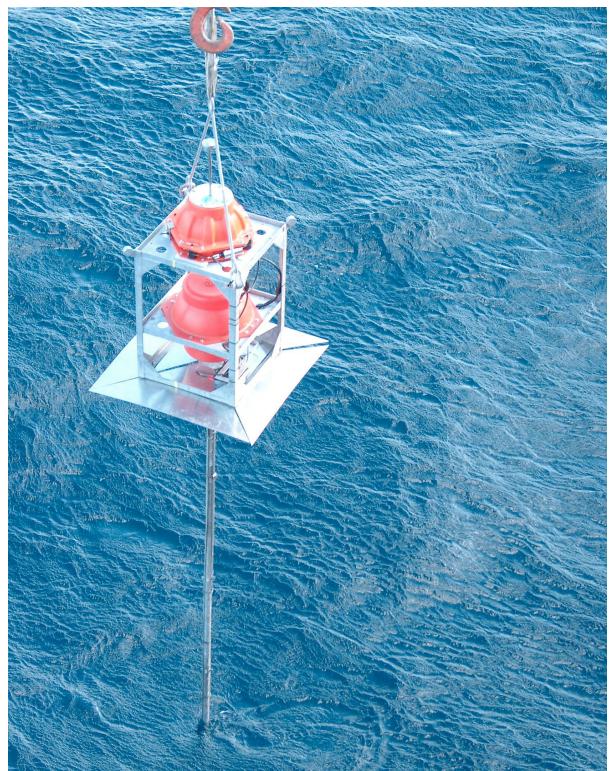


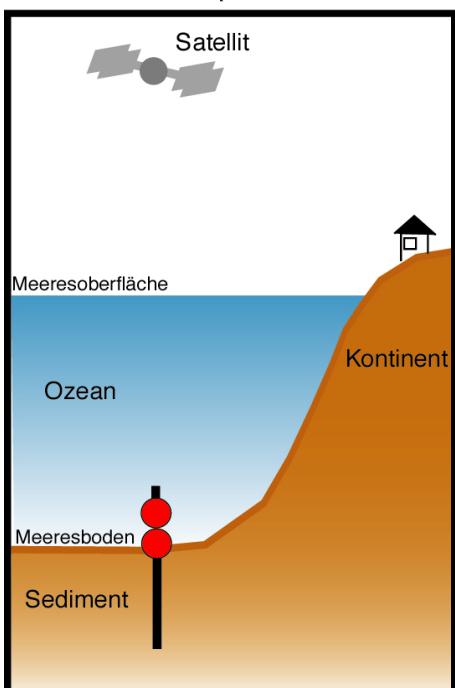
Abb. 10



Abb. 11



Messperiode



Datenübertragung

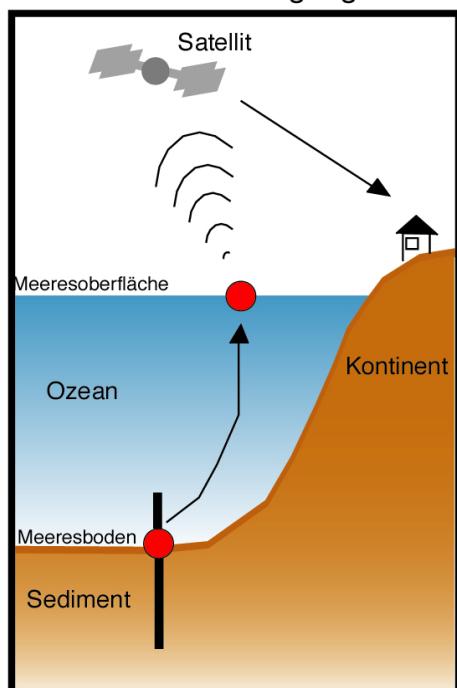


Abb. 12 a-c

Anlage:

Niemann et al. 2005, *GCA*

## **Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz**

5 Niemann, H.<sup>1,2</sup>; Duarte, J.<sup>3</sup>; Hensen, C.<sup>4</sup>; Omorégie, E.<sup>1</sup>; Magalhães, V.H.<sup>3,5</sup>; Elvert, M.<sup>6</sup>; Pinheiro, L.  
Kopf, A.<sup>6</sup>, M.<sup>3</sup>; Boetius, A.<sup>1,2</sup>

10 <sup>1</sup> Max Planck Institute for Marine Microbiology Bremen, Celsiusstr.1, 28359 Bremen,  
Germany

<sup>2</sup> Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, 27515 Bremerhaven, Germany

<sup>3</sup> Geosciences Department, University of Aveiro, Campus de Santiago 3810-193 Aveiro,  
Portugal

15 <sup>4</sup> Leibniz Institute of Marine Sciences, Kiel; 4 Marine Geology

<sup>5</sup> Department National Institute of Engineering, Technology and Innovation, Alfragide, 2720-  
866 Amadora, Portugal

<sup>6</sup> Research Center Ocean Margins, University of Bremen, Leobener Strasse 28359 Bremen,  
Germany

20

Author to whom correspondence should be addressed:

25 email: [hniemann@mpi-bremen.de](mailto:hniemann@mpi-bremen.de), phone +49-421-2028653

30

35

40

45

## Abstract

The Gulf of Cadiz is a tectonically active area of the European continental margin and characterised by a high abundance of mud volcanoes, diapirs, pockmarks and carbonate 5 chimneys. During the R/V SONNE expedition “GAP- Gibraltar Arc Processes (SO175)” in December 2003, several mud volcanoes were investigated for processes of gas seepage and associated microbial methane turnover. Pore water analyses and methane oxidation measurements in sediment cores recovered from the centres of Captain Arutyunov, Bonjardim, Ginsburg, Gemini MV and a newly discovered mud volcano like structure show 10 that thermogenic methane and associated higher hydrocarbons are completely consumed in subsurface sediments. High sulphide concentrations reveal that methane and higher hydrocarbon oxidation processes are mediated under anaerobic conditions with sulphate as the electron acceptor. Anaerobic oxidation of methane (AOM) and sulphate reduction rates (SRR) show maxima in distinct subsurface sediment horizons at the methane-sulphate 15 transition zone (SMT), ranging with depths from 20 to 200 cm below sea floor. In comparison to other methane dominated environments of the world oceans, AOM activity ( $<383 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) and diffusive methane fluxes ( $<321 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) in mud volcano sediments of the Gulf of Cadiz are low to mid range. AOM was generally exceeded by SRR, most likely because other hydrocarbons were oxidized anaerobically by sulphate reducing microbes. 20 Corresponding lipid biomarker and 16S rDNA clone library analysis give evidence that AOM is mediated by a mixed community of previously described anaerobic methanotrophic archaea and associated sulphate reducing bacteria (SRB) in the studied mud volcanoes. Moreover, the  $^{13}\text{C}$ -depleted lipid imprint in carbonate crusts that litter the sea floor of mud volcanoes in the northern part of the GoC shows that extensive, methane-related carbonate precipitation took 25 place in these environments. However, in 2003 sea floor video observations showed only scarce traces of methane emission and associated biological processes at the seafloor. No

active fluid or free gas escape was observed visually. In combination with the observed depletion of methane in sub surface sediments, this indicates that the contribution of methane to the hydrosphere and potentially to the atmosphere is insignificant at present.

5

10

15

20

## 25     **Introduction**

Methane is an aggressive green house gas with a global warming potential that is 21 to 56-fold higher compared to CO<sub>2</sub> (Manne and Richels, 2001; Wuebbles and Hayhoe, 2002). In recent years, increasing research effort has therefore been dedicated to elucidate sources and sinks of methane. Anthropogenic sources as well as natural emission from wetlands 5 contribute to the global flux of methane to the atmosphere by 72% (387 Tg yr<sup>-1</sup>). Recently, mud volcanism has been identified as an important escape pathway of methane and higher hydrocarbons (Dimitrov, 2002; Dimitrov, 2003; Judd et al., 2002). Mud volcanism is caused by various geological processes at continental margins such as tectonic accretion and faulting, rapid burial of sediments and fluid emissions from mineral dehydration. These processes can 10 lead to an abnormally high pore fluid pressure and the extrusion of mud and fluids to the surface which is often accompanied by the expulsion of methane and higher hydrocarbons (Charlou et al., 2003; Kopf, 2002; Milkov, 2000; Somoza et al., 2003). Mud volcanoes (MVs) are structurally diverse ranging in shape from amorphous mud pies to conical structures and in size from a few meters to kilometres in diameter and height, respectively (Dimitrov, 2002). 15 Global estimates suggest that terrestrial and shallow water mud volcanoes contribute between 2.2 and 6 Tg yr<sup>-1</sup> of methane to the atmosphere and that 27 Tg yr<sup>-1</sup> of methane may escape from deep water mud volcanoes (Dimitrov, 2003; Milkov et al., 2003). While there is a reliable number of ~900 known terrestrial mud volcanoes, estimates for marine mud 20 volcanoes range between 800 and 100000, which makes any budget calculations very preliminary (Dimitrov, 2002; Dimitrov, 2003; Milkov, 2000; Milkov et al., 2003). Previous estimates suggested that the contribution of the worlds oceans to atmospheric methane is small with 2-3% at present (Houghton et al., 1996; Judd et al., 2002; Kvenvolden, 2002; Reeburgh, 1996), however, for the above described reasons, these authors could poorly account for the gas seepage from mud volcanoes. The main sink for methane in the ocean is 25 the anaerobic oxidation of methane with sulphate as electron acceptor (Hinrichs and Boetius, 2002; Iversen and Jørgensen, 1985; Nauhaus et al., 2002; Treude et al., 2003). Sulphate is

present at high concentrations in seawater, but very low in terrestrial, aquatic environments. AOM is mediated by archaea, operating most likely in cooperation with sulphate reducing bacteria. So far, two groups of anaerobic methanotrophic archaea (ANME1, ANME2) have been identified (Boetius et al., 2000; Elvert et al., 1999; Hinrichs et al., 1999; Michaelis et al., 5 Niemann et al., unpubl.-b; Orphan et al., 2001b; Pancost et al., 2000; Thiel et al., 1999). They usually occur together with SRB from a cluster within the Desulfosarcina/Desulfococcus group (Seep SRB1; Knittel et al. 2003) (Boetius et al., 2000; Elvert et al., 1999; Hinrichs et al., 1999; Michaelis et al., 2002; Niemann et al., unpubl.-b; Orphan et al., 2001b; Pancost et al., 2000; Thiel et al., 1999). Generally, microbial methane 10 oxidation and is characterized by a strong discrimination against the heavy, stable carbon isotope  $^{13}\text{C}$ , leading to a significant depletion in the  $^{13}\text{C}$ -content of metabolites and biomass (Elvert et al., 1999; Orphan et al., 2001b; Summons et al., 1994; Thiel et al., 1999; Whiticar, 1999).

During the UNESCO cruise Training through Research (TTR)-9 and subsequent expeditions, 15 numerous mud volcanoes containing methane and methane-hydrate were discovered in the Gulf of Cadiz (Gardner, 2001; Mazurenko et al., 2002; Somoza et al., 2002). However, the geochemical and microbiological activity of these potential seep structures remained unknown. During the SO-175 expedition “GAP”, we studied several mud volcanoes with the aid of sea-floor video imaging as well as video-guided sampling of sediments and carbonate 20 crusts. The main focus of this investigation was to find the hot spots of methane turnover, to estimate the magnitude of methane consumption in the sediments of several mud volcanoes using *ex situ* rate measurements and diffusive flux calculations, as well as to identify the key methanotrophs using lipid biomarker and 16S rDNA methods.

## Material and Methods

### *Geological Setting*

The Gulf of Cadiz is located west of the Gibraltar Arc, between Iberia and the African Plate (Fig. 1). This area has experienced a complex tectonic history with several episodes of extension, strike-slip and compression related to the closure of the Tethys Ocean, the opening of the N-Atlantic, and the African-Eurasian convergence since the Cenozoic (Maldonado et al., 1999). During the Tortonian, a largeolistostome body made of eroded material from the Betic Cordillera (Spain) and Rif Massif (Morocco) was emplaced west of the Straits of Gibraltar (Maldonado and Comas, 1992; Somoza et al., 2003). Owing to the ongoing compression, these rapidly deposited sediments dewater intensely and form mud volcanoes and fluid escape structures (Diaz-del-Rio et al., 2003). The Gulf of Cadiz has been intensely surveyed with geophysical tools, leading to the discovery of the first mud volcanoes mud diapirs and pockmarks in 1999 (Gardner, 2001; Kenyon et al., 2000; Pinheiro et al., 2003). In addition, an extensive field of mud volcanoes and diapiric structures covered with carbonate chimneys and crusts was discovered along or in close proximity of the main channels of the Mediterranean outflow water (Diaz-del-Rio et al., 2003; Kenyon et al., 2001; Kenyon et al., 2000; Kopf et al., 2004; Somoza et al., 2003). In the present study, Captain Arutyunov (Capt. Arutyunov), Bonjardim, Ginsburg, Gemini, Hesperides and Faro MV and a newly discovered structure termed No Name, were investigated (Fig. 1, Tab. 1). Prior to biogeochemical sampling, the sea floor of selected MVs was investigated with the video-sled OFOS or with a video guided multiple corer (MUC, Tab. 1).

*Sample collection and storage* - Sediments of several mud volcanoes were sampled by gravity coring in the central crater region (Tab. 1, Fig. 2). Additionally, surface sediments of CA and Bonjardim were obtained with a video-guided MUC because the top decimetres of sediment cover are usually lost during gravity core retrieval. Video-guided multi-corer sampling

enabled the retrieval of undisturbed surface sediments of up to 50 cm sediment depth. Gravity coring retrieved up to 5 m of sediment. To account for an unknown loss of surface sediments during gravity coring, we aligned the depth of gravity cores obtained from CA and Bonjardim MV according to the vertical sulphate profiles of multi-cores recovered from almost the same 5 positions as the respective gravity cores, assuming that sulphate concentrations are mainly a function of depth in proximate cores. Thus, the depth below sea floor (bsf) of the recovered gravity core was shifted downward (40 and 12.5 cm for CA and Bonjardim MV, respectively) until the final sulphate profile was continuous throughout both cores.

Upon recovery, gravity cores were sectioned into 1 m pieces and vertically cut in halves, 10 prior to sub sampling. All cores were immediately transferred into a cold room and sub-sampled for concentration measurements of volatile pore water constituents (methane, sulphate, sulphide), AOM and SRR measurements, as well as for lipid biomarker and DNA analyses (Tab. 1). Sediments for measurements of methane and sulphate concentrations and turnover rate measurements were sub-sampled vertically with push cores (acrylic core liners, 15 26 mm diameter, n = 3) from multi cores as described in a previous publication (Treude et al., 2003). Gravity cores were sub-sampled by plugging glass tubes (60 mm length, 10 mm diameter, n = 5) in selected sediment horizons. The tubes were then sealed with butyl rubber stopper to allow for an anaerobic incubation of the sediment plug. Sediment for pore water analyses was immediately fixed after sub-sampling (see next section). Sediment samples for 20 pore water extraction, biomarker and 16S rDNA analyses were collected from 2 cm sections of MUC cores and from selected horizons of gravity core sections. Pore water was extracted by pressure filtration (5 bars) through Teflon squeezers provided with 0.2 µm cellulose acetate filters. Lipid and DNA samples were stored in cleaned glass vials at -20°C until extraction in the home laboratory. Carbonate crusts from Hesperides and Faro MV were 25 collected with a video guided grab-sampler (Tab.1). Upon recovery, carbonate crusts for lipid biomarker analyses were transferred into plastic bags and stored at -20°C until extraction.

*Methane* – Methane concentrations in sediments were determined according to the “head space” method from 5 ml sediment fixed with 25 ml NaOH (2.5%, w/v) in a diffusion-tight 5 glass vial described previously by Treude and co-workers (2003). A vertical resolution of 2 cm was chosen for MUC cores whereas for gravity cores, a vertical resolution of 20-30 cm was chosen. Methane concentrations were determined shortly after the cruise (<2 month) 10 using a gas chromatograph as described elsewhere (Treude et al., 2003). The chromatography system was calibrated for a concentration range of 0.001 to 5 mM methane (final concentration in the sediment). Sediment samples from CA and Bonjardim MV were 15 additionally analysed for the concentrations of the higher hydrocarbons ethane, propane, isobutene and butane ( $C_{2+}$ ) using the above-described chromatography setting with a temperature gradient. Subsequent to injection at 40°C, the temperature was increased at a rate of 2°C min<sup>-1</sup> to 200°C and held for 20 min. Identity and concentrations of methane and  $C_{2+}$ -compounds were determined with standards of known hydrocarbon compositions.

*Sulphate and sulphide* – Standard methods were applied for sulphate and sulphide analytics. Sulphide concentrations were determined immediately after sampling by adding 1 ml of pore water to 50 µl of a zinc acetate gelatine solution. Sulphide is quantitatively removed as ZnS 20 and kept in colloidal solution. After adding a colour reagent the concentration was determined photometrically by measuring the absorbance after 1 hour at 670 nm (see more detailed descriptions at [http://www.geomar.de/zd/labs/labore\\_umwelt/Analytik.html](http://www.geomar.de/zd/labs/labore_umwelt/Analytik.html)). Sulphate concentrations were determined on 2 ml sub-samples of filtered pore water using a Sykom-S 25 ion chromatography system at IFM-Geomar, Germany, Kiel. Samples were diluted by 1:54 with the eluent (7.5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-solution).

*Diffusive flux calculations* - Local fluxes ( $J$ ) were calculated from the vertical profiles of pore water constituents (methane, sulphate, sulphide) according to Fick's first law of diffusion assuming steady state conditions (e.g. Niewöhner et al., 1998 and references therein)

$$J = -\phi D_s \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

5 where  $D_s$  is the diffusion coefficient in the sediments,  $\phi$  the porosity and  $\frac{\partial C}{\partial z}$  the local concentration gradient.  $D_s$  was determined from the molecular diffusion coefficient after Boudreau (1997).

$$D_s = \frac{D_0}{1 - \ln(\phi)^2} \quad (2)$$

For each mud volcano,  $D_0$  values were corrected for temperature (3 to 12°C, see below),  
10 resulting in values ranging between 291 to 392, 178 to 244, 356 to 434 for methane, sulphate and sulphide, respectively (Boudreau, 1997).  $\phi$  was determined from the weight loss per volume of wet sediment after drying to stable weight at 60°C. In general,  $\phi$  decreased with depth showing values of 57 to 0.76% in the top sections and 51 to 60% in the bottom sections of the retrieved MUCs and GCs, respectively (data shown for the SMT, Tab. 2).

15

*Ex-situ AOM and SRR measurements* – Sediment for turnover rate measurements recovered from CA and Bonjardim MV were incubated on board according to previously described methods (Treude et al., 2003). Briefly, 25 µl  $^{14}\text{CH}_4$  (dissolved in water, 2.5 kBq) or 5 µl  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (dissolved in water, 50 kBq) tracer were injected into butyl rubber sealed glass tubes  
20 from gravity core sub-sampling and in 1 cm intervals into small push cores (whole core injection) used for MUC sub-sampling. Incubation was carried out for 24 h at *in situ* temperature in the dark. Subsequently, incubated AOM and SRR samples were fixed in 25 ml NaOH (2.5%, w/v) and 25 ml zinc acetate solution (20%, w/v), respectively. Further

processing of AOM and SRR samples was performed according to Treude et al (2003) and references therein. Turnover rates were calculated according to the following formula:

$$\text{AOM(SRR)} = \frac{\frac{^{14}\text{CO}_2(\text{TRI}^{35}\text{S})}{[^{14}\text{CH}_4(^{35}\text{SO}_4^{2-})] + [^{14}\text{CO}_2(\text{TRI}^{35}\text{S})]} \square \frac{\text{conc.CH}_4(\text{conc.SO}_4^{2-})}{\text{incubat. Time}}}{(3)}$$

Here,  $^{14}\text{CO}_2$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{TRI}^{35}\text{S}$  are the activities (Bq) of carbon dioxide, sulphate and total reduced sulphur species, respectively, whereas  $\text{conc.CH}_4$  and  $\text{conc.SO}_4^{2-}$  are the concentrations of methane and sulphate, respectively. To compare *ex situ* microbial rates with the diffusive fluxes of methane and sulphate, AOM and SR rates were integrated over depth in cores 9036-2 and 9051-2, respectively.

10     *Extraction of sediment samples and preparation of derivates* – Sediments from CA and Bonjardim MV as well as carbonate crusts from Hesperides and Faro MV were analysed for lipid biomarker signatures. The extraction procedure and preparation of fatty acid methyl esters (FAMES) was carried out according to Elvert et al. (2003). Briefly, total lipid extracts (TLE) were obtained from ca. 20 g of wet sediment and from authigenic carbonates 15 disintegrated with HCL (2M) prior to extraction. The TLE was extracted by subsequent ultrasonication using organic solvents of decreasing polarity. Internal standards of known concentration and carbon isotopic compositions were added prior to extraction. Fatty acid moieties present in glyco and phospholipids were cleaved by saponification with methanolic KOH-solution. After extraction of the neutral lipid fraction from this mixture, fatty acids 20 (FAs) were methylated with  $\text{BF}_3$  in methanol yielding FAMES. Double bond positions of monoenoic FAs were determined by analysis of dimethyl disulphide adducts according to methods described elsewhere (Moss and Lambert-Fair, 1989; Nichols et al., 1986).

Neutral lipids were further separated into hydrocarbons, ketones and alcohols on a SPE silica glass cartridge (0.5 g packing) with solvents (5 ml each) of increasing polarity (*n*-hexane/dichloromethane (95:5, v/v), *n*-hexane/dichloromethane (2:1, v/v),

dichloromethane/acetone (9:1, v/v)). Alcohols were derivatised with bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) forming trimethylsilyl (TMS) ethers prior to analyses.

- 5     *Gas Chromatography* – Concentrations of single lipid compounds were determined by gas chromatography analysis using a Varian 30 m apolar CP-Sil 8 CB fused silica capillary (0.25 mm internal diameter [ID], film thickness 0.25 µm) in a Hewlett Packard 6890 Series gas chromatograph equipped with an on column injector and a flame ionisation detector. Initial Oven temperature was 80°C, subsequently to injection increased to 130°C at a rate of 20°C  
10    min<sup>-1</sup>, then raised to 320°C at a rate of 4°C min and held at 320°C for 30 min. The carrier was helium at a constant flow of 2 ml min<sup>-1</sup> and the detector temperature was set to 310 °C. Concentrations were calculated relative to internal standards present within the respective lipid fraction.
- 15     *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-IRMS)* – Identity and stable carbon isotope ratios of individual compounds were determined by GC-MS and GC-IRMS analysis, respectively. Instrument specifications and operation modes of the GC-MS and GC-IRMS units were set according to Elvert et al. (2003). Identities of acquired mass spectra were compared to known standards  
20    and published data. Stable isotope ratios are given in the  $\delta$ -notation against Pee Dee Belemnite.  $\delta^{13}\text{C}$ -values of FAs and alcohols were corrected for the introduction of additional carbon atoms during derivatisation. Internal standards were used to monitor precision and reproducibility during measurements. Reported  $\delta^{13}\text{C}$ -values have an analytical error of  $\pm 1\text{\%}$ .
- 25     *DNA extraction and clone library construction*

Total community DNA was extracted from two ca. 400 mg sediment samples from the MTZ of CAPT. ARUTYUNOV (30-35 and 35-40 cm) using the Molbio FastDNA spin kit for soil (Qbiogene, Irvine, USA). Samples were bead-beat in a Fastprep machine (Qbiogene, Irvine USA) at speed 4.5 for 30 seconds, and all other steps in the DNA extraction were preformed

5 according to the manufacturer's recommendations. Almost full-length archaeal and bacterial 16S rRNA genes were amplified from sediments samples using the primers 20f (Massana et al., 1997) and Uni1392R (Lane et al., 1985) for archaea and GM3F (Muyzer et al., 1995) and GM4R (Kane et al., 1993) for bacteria. Polymerase chain reactions (PCRs) were performed with TaKaRa Ex Taq (TaKaRa, Otsu Japan), using 2.5 U of enzyme, 1X Buffer, 4 mM of

10 MgCl<sub>2</sub>, 4 mM of each dNTP, 1 µM of each primer and 2 µl of template in a 50 µl reaction. PCR reactions were preformed in a Mastercycler machine (Eppendorf, Hamburg, Germany), with the following cycling conditions: 95°C for two miunutes, then 30 cycles of 95°C for 30 seconds, 60°C (archaea) or 50°C (bacteria) for 30 seconds and 72°C for 3 minutes, followed by a final incubation step at 72°C for 10 minutes. PCR products were visualized on an agarose

15 gel, and the 16S band excised. PCR products were purified using the QIAquick Gel Extraction Kit (Qiagen, Hilden, Germany). Two microliters of purified DNA were ligated in the pGEM T-Easy vector (Promega, Madison, WI) and transformed into competent E. coli TOP10 cells (Invitrogen, Carlsbad, CA) according to the manufacturer's recommendations.

Overnight cultures were prepared from individuals colonies picked from plates of

20 transformations, and purified using the Montage Plasmid Miniprep 96 kit (Millipore, Billerica, USA). Purified plasmids were sequenced in one direction, with either the 958R (archaea) or GM1F (bacteria) primers using the BigDye Terminator v3.0 Cycle Sequencing kit (Applied Biosystems, Foster City, USA). Samples were sequenced on an Applied Biosystems 3100 Genetic Analyser (Foster City USA). A total of 39 archaeal and 48 bacterial clones were

25 partially sequenced (~ 0.5 kb). Using the ARB software package, the sequences were calculated into existing phylogentic trees by parsimony without allowing a change in the tree

topology. Representative sequences of each cluster were then fully sequenced (~1.3 kb) and matched against the NCBI data base (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST>). Sequences were submitted to the Genbank database (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) and are accessible under the following accession numbers: DQ004661 to DQ004676 and DQ004678 to DQ004680.

5

## Results

### *Field observations*

- 10 A detailed description of sea floor video observations, sedimentology and sampling locations is provided in the report of R/V Sonne cruise SO-175 (Kopf et al., 2004). The mud volcanoes CA, Bonjardim, Ginsburg, Hesperides, and Faro MV studied in this publication are cone shaped with a relief of some hundred meters and a maximum diameter of a few kilometres (Fig. 2a,b; Tab.1). A new structure was discovered east of the TTR MV and termed “No  
15 Name MV” (Fig. 1). Video observations of these 6 mud volcanoes could not reveal indications for recent gas, fluid or mud expulsion. The central craters of Capt. Arutyunov, Bonjardim and Ginsburg MV were covered with bright, beige sediments (Capt. Arutyunov,  
Fig. 3a). At Capt. Arutyunov MV, some sediment stretches were scattered with accretions, interpreted as clasts which may indicate past mud flows (Fig. 3b). At Ginsburg MV, a few  
20 small carbonate crusts (<0.5 m) were observed on the seafloor. Beside these observations, no other distinctive sedimentological or biological features indicating gas or fluid seepage were visible on video images at Ginsburg. Surface sediments recovered from Capt. Arutyunov MV contained small pogonophoran tube-worms (diameter <<1 mm) that extended down to 20 cm into the sediment. *Pogonophora* usually harbour methane or sulphide oxidizing symbionts,  
25 indicating methane availability in the sediments (Kimura et al., 2003; Schmaljohann and Flugel, 1987; Sibuet and Olu, 1998; Southward et al., 1986; Southward et al., 1981). The

central areas of Hesperides and Faro MV were littered with fragments of carbonate chimneys and carbonate crusts (Fig. 3c). Both, chimneys and crusts were ranging in size from several centimetres to meters in length and diameter. At Faro MV, a few, small patches covered with microbial mats possibly consisting of filamentous sulphide oxidising bacteria were observed

5 (Fig. 3d). Moreover, grab samples recovered from this MV also contained a few specimens of the chemosynthetic clam *Acharax sp.* usually harbouring sulphide oxidizing bacteria in their gills (Felbeck, 1983; Krueger and Cavanaugh, 1997; Peek et al., 1998; Sibuet and Olu, 1998).

Video observations were not carried out at Gemini and No Name MV. The multi-cores retrieved from Capt. Arutyunov and Bonjardim MV contained yellowish, muddy sediments in

10 the top sections (0-20 and 0-40 cm bsf, respectively) and mud breccia in the bottom sections. The gravity cores retrieved from these MVs as well as those retrieved from Ginsburg and Gemini contained mud breccia covered by a thin layer (max. 10 cm) of yellowish mud directly indicating a loss of surface sediments. The gravity core recovered from No Name MV contained a matrix of cold water coral fragments and greyish mud. Because no direct evidence

15 for mud emission was found (e.g. mud breccia) it has to be further clarified if this structure is a mud volcano or a mud diapir. However, for reasons of simplicity, we refer to this structure as a MV. Grab samples from Hesperides and Faro MV contained carbonate fragments and mud breccia. After recovery, the temperature in the top sediment section (~1 m) at Bonjardim MV was ca. 3°C. In contrast, the temperature was considerably higher at Capt. Arutyunov

20 (12°C), Ginsburg, Gemini and No Name MV (10°C, respectively) most probably as a result of the warm Mediterranean outflow water which contributes to the bottom water at these MVs.

#### *Captain Arutyunov Mud Volcano*

*Methane, C<sub>2+</sub>, Sulphate and Sulphide* – Methane concentrations in surface sediments (0-20

25 cm, Fig. 4a) were <0.001 mM indicating a complete consumption of methane rising from deeper sediment strata. A distinct SMT was observed in the lower half of the multi core

section (25 - 40 cm bsf.). The steepest gradients of methane and sulphate amounted to 0.4 and  $-1.12 \mu\text{mol cm}^{-4}$ , respectively (Fig. 4a, Tab. 2). Small gas hydrate chips were found throughout the whole gravity core section from 44 to 235 cm bsf (1941-1). Probably, gas hydrates were also present in the lower section of the multi-core (9036-2) but dissociated 5 upon core recovery and sediment sub-sampling. Similar to methane, concentrations of  $\text{C}_{2+}$ -compounds decreased across the SMT (Fig. 4b). The composition of hydrocarbons in the sediments was methane (> 99%), ethane (<0.4%), propane (<0.07%) with trace amounts of  $\text{C}_4$ butane present. Sulphide concentrations peaked in the SMT with 4.8 mM at 39 cm bsf (Fig. 4d). The steepest sulphide gradient was  $0.63 \mu\text{mol cm}^{-4}$  (Fig. 4d, Tab. 2). A downward 10 sulphide gradient could not be determined because highest sulphide concentrations were observed just in the lowest sediment horizon of the MUC-core at CAMV.

*AOM, SR rates and diffusive fluxes* – AOM and SRR rates at Capt. Arutyunov MV were highest in the SMT at 39 cm bsf with maximum values of 11 and  $25 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , respectively (Fig. 4c). AOM and SR rates sharply decreased above and below this horizon. A 15 1.5-fold higher areal SR compared to AOM indicates an additional electron donor fuelling sulphate reduction (Tab. 2). The areal AOM and SR rate were in good agreement with diffusive fluxes showing a 1.74-fold higher sulphate flux compared to the methane flux. The sulphide flux to the surface (upward flux) was comparable to the total downward flux of sulphate (Tab. 2).

*Lipid biomarker* – Diagnostic archaeal and bacterial lipid concentrations were strongly increased in sediments at the SMT (Fig. 4c,e). At this horizon (-31 cm), stable carbon isotope analysis revealed highest depletion in  $^{13}\text{C}$  with minimum values of  $-92\text{\textperthousand}$  (*sn2*-hydroxyarchaeol) in archaeal specific diether lipids and  $-82\text{\textperthousand}$  (*cyC<sub>17:0</sub> $\omega$ 5,6*) in bacterial specific FAs (Tab. 3, Fig. 4d,e). The concentration of both archaeal and bacterial specific 20 lipids decreased just above and below this sediment horizon. The ratio of *sn2*-hydroxyarchaeol relative to archaeol at the SMT was 1.6:1 (Tab. 3). Other diagnostic, 25

archaeal isoprenoidal hydrocarbons such as 2,6,11,15-tetramethylhexadecane (croacetane) could not be measured due to an unresolved complex mixture in all of the hydrocarbon fractions. Similarly, specific archaeal diethers and bacterial FAs could not be resolved from this background below 40 cm sediment depth. The concentrations of specific archaeal lipids

5 were roughly one order of magnitude lower in comparison to specific bacterial FAs.

The FA fraction in sediments at the SMT was dominated by  $C_{16:1\omega 5}$  and  $cyC_{17:0\omega 5,6}$  and contained comparably high amounts of FA  $C_{17:1\omega 6}$  (Tab. 3). Both,  $C_{16:1\omega 5}$  and  $cyC_{17:0\omega 5,6}$  were the most  $^{13}C$ -depleted FAs. However, all other FAs in the  $C_{14}$  to  $C_{17}$  range carried significantly  $^{13}C$ -depleted isotope signatures as well with values ranging between -65‰ (10  $C_{16:1\omega 9}$ ) to -75‰ ( $C_{14:0}$ ).  $C_{18}$ -FAs were an exception with  $^{13}C$ -values ranging between -25‰ ( $C_{18:0}$ ) to -31‰ ( $C_{18:1\omega 7}$ ) most likely indicating a sole planctonic origin of these compounds.

Concentrations of mono- and di-alkyl glycerol ethers (MAGEs and DAGEs, respectively) presumably of bacterial origin were low in all samples recovered during cruise SO-175. Thus, a detailed analysis of these compounds was not carried out. However, sediments at the SMT 15 of Captain Arutyunov Mud Volcano, comprised comparably high contents of MAGEs relative to DAGES with  $^{13}C$  values ranging from -65‰ to -85‰ (data not shown). The MAGEs comprised a suite of alkyl moieties which is comparable to those of the fatty acids found at CAMV. The suite of fatty acids extracted from pogonophoran worms comprised dominant amounts of  $C_{16:1\omega 7}$  and  $C_{18:1\omega 7}$  and to a lesser degree  $C_{16:0}$  and  $C_{18:0}$  with uniform  $^{13}C$ -values 20 of about -40‰, directly indicating carbon sources other than methane (data not shown). The alcohol and hydrocarbon fractions were not analysed.

*Phylogenetic diversity* - Two clone libraries, one archaeal and one bacterial, were constructed to study the 16S rDNA-based microbial diversity in sediments at the SMT of Capt. Arutyunov MV (30-40 cm bsf). The 16S rDNA archaeal clone library consisted of 7 phylogenetic groups 25 (Tab. 4). Closest relatives of these groups were found among seep-endemic, uncultured archaea and bacteria. The majority of sequences obtained were related to the ANME 2 group

(59% ANME 2a, 3% ANME 2c of all archaeal sequences) which is known to mediate AOM (Boetius et al., 2000; Knittel et al., 2005; Orphan et al., 2002). The second most abundant group (18% of all archaeal sequences) was found to belong to the ANME1 cluster which is also known to mediate AOM (Hinrichs et al., 1999; Michaelis et al., 2002; Orphan et al., 5 2002). The bacterial clone library consisted of 10 uncultivated bacterial lineages. Similar to the archaeal sequences, the next relatives of all bacterial 16S rDNA sequences belonged to uncultivated organisms that are commonly found at methane seeps (Knittel et al., 2003, Tab. 4). The closest relatives of the most abundant cluster of sequences (81%) belonged to the SRB1 group which comprises the bacterial partners of ANME 1 and ANME 2 (Knittel et al., 10 2003). Other phylogenetic groups of bacteria were represented by single clone sequences (<2%).

#### *Bonjardim MV*

*Methane, C<sub>2+</sub>, Sulphate and Sulphide* – A distinct SMT was observed in the top m of the 15 gravity core section. After alignment with the multi-core section, the actual depth of the SMT was determined between 45 and 70 cm bsf (Fig. 5a). As the two core sections overlap, the concentration gradients can be determined from the gravity core section alone or from cross-linking the measurement points of the multi-core and gravity core sections in the overlapping zone (Fig. 5a,d). Here, we used both approaches in order to provide potential end-members 20 for the diffusive fluxes. The steepest methane and sulphate gradients in the gravity core section were determined with 0.09 and  $-0.76 \mu\text{mol cm}^{-4}$ , respectively (Fig. 5a, Tab. 2). Cross-linking the gravity core and multi-core sections, the steepest sulphate gradient was  $-1.67 \mu\text{mol cm}^{-4}$ . Methane concentrations declined below the depth at which the two core sections overlap; hence, no cross-linked concentration gradient was determined. Methane 25 concentrations in surface sediments (0 – 52 cm sediment depth) were <0.001 mM indicating a complete consumption of methane in the SMT. C<sub>2+</sub>-concentrations were comparably high

with values of up to 0.36 mM at 2 m bsf (data not shown). Similar to methane, concentrations of C<sub>2+</sub>-compounds decreased across the SMT (Fig. 5b) indicating a consumption of these compounds. Gaseous hydrocarbons comprised methane (>81%), ethane (<14%), propane (<4.5%) and  $\text{C}_3$ butane (<0.4%). Sulphide concentrations peaked in the SMT with 5.3 mM at 5 52.5 cm bsf (Fig. 5d). In the gravity core section, the steepest sulphide gradients were determined with 0.23 (upward) and -0.07 (downward)  $\mu\text{mol cm}^{-4}$ , respectively (Tab. 2). Cross-linking the two core sections, the steepest (upward) sulphide gradient was determined with 0.73  $\mu\text{mol cm}^{-4}$ .

*AOM, SR rates and diffusive fluxes* – AOM and SR rates were highest in the SMT at 58 cm 10 bsf with maximum values of 2.6 and 15.4  $\text{nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , respectively. Comparably low values of AOM and SR rates were measured in over- and underlying sediment horizons. A 19.3-fold higher areal SR compared to AOM indicates a decoupling of these two processes (Tab. 2). Considering both concentration gradients (see above), the diffusive downward flux of 15 sulphate was 5.1- to 11-fold higher compared to the upward methane flux. Similarly, the cumulative sulphide flux (upward and downward) accounted for 77% to 92% of the sulphate flux.

*Lipid biomarker* – A moderate increase of diagnostic archaeal and bacterial lipid concentrations was observed at the SMT in sediments of Bonjardim MV (Fig. 5c,e). At this horizon (-57 cm), stable carbon isotope analysis revealed highest depletions in  $^{13}\text{C}$  with 20 minimum values of -83‰ (*sn2*-hydroxyarchaeol) in archaeal specific diether lipids and -49‰ ( $\text{C}_{16:1\text{--}5}$ ) in bacterial specific FAs (Tab. 3, Fig. 5d,e). The ratio of *sn2*-hydroxyarchaeol relative to archaeol was 0.7:1 at the SMT and therefore lower in comparison to Capt. Arutyunov MV (Tab. 3). Similar to Capt. Arutyunov MV, other diagnostic archaeal isoprenoidal hydrocarbons could not be measured due to a high UCM background. Equally 25 high amounts of FAs  $\text{C}_{16:1\text{--}5}$  and ai- $\text{C}_{15:0}$ , both of which were the most  $^{13}\text{C}$ -depleted FAs (Tab. 3), were detected in sediments at the SMT. The FA  $\text{cyC}_{17:0\text{--}5,6}$  which was abundant at CMAV

could not be detected in sediments of Bonjardim MV. Furthermore, dominant FAs such as C<sub>16:1</sub><sub>0</sub>7, C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:1</sub><sub>0</sub>9 and C<sub>18:1</sub><sub>0</sub>7 carried  $\text{^{13}C}$ -signatures  $\geq -34\text{\textperthousand}$  indicating that these compounds are derived from processes other than AOM. In contrast to CAMV, the concentrations of specific archaeal lipids at Bonjardim MV were roughly 4-fold higher  
5 compared to specific bacterial FAs (Tab. 3). A further analysis of the diversity of microbial organism with 16S rDNA was not carried out at Bonjardim MV.

#### *Ginsburg, Gemini and No Name MV*

*Methane, Sulphate and Sulphide* - The SMT was located in the upper metre of the sediment cores retrieved from Ginsburg and Gemini and at 2-3 m bsf at No Name MV, respectively (Fig. 6a, c, e). Methane concentrations in sediments overlying the SMT at these MVs were <0.001 mM. Sediments retrieved from Ginsburg MV had a distinct smell of petroleum with depth below 40 cm. No depth corrections were made as only gravity cores were taken from these MVs. The actual depth of the SMTs was therefore most likely 10 to 40 cm below the  
15 sediment depth indicated in figure 6. In contrast to the observed depletion of sulphate below the SMT at Gemini and No Name MV, sulphate concentrations showed a minimum between 30 to 70 cm and an increase to values  $\geq 17$  mM with depth below 90 cm at Ginsburg MV. The total, diffusive sulphate flux was therefore calculated from both, the upward and the downward gradients at Ginsburg MV. At Ginsburg, Gemini and No Name MV, methane and  
20 downward sulphate gradients ranged from 0.02 to 0.05 and -0.11 to -0.92  $\mu\text{mol cm}^{-4}$ , (Tab. 2). The upward sulphate gradient at Ginsburg MV was 0.35  $\mu\text{mol cm}^{-4}$ . Sulphide concentrations peaked in the SMT with values between 4.7 to 7.6 mM and steepest gradients were determined with values between 0.04 to 0.32 (upward) and -0.06 to -0.15 (downward)  
 $\mu\text{mol cm}^{-4}$ , respectively (Tab. 2)

25 *Diffusive fluxes* – The diffusive sulphate flux at Ginsburg (downward + upward), Gemini and No Name MV exceeded the methane fluxes with 15.5-, 18.5- and 2.5-fold, respectively,

giving evidence for a decoupling of AOM and SR at these MVs similar to the observations made at Bonjardim MV (Tab. 2). The cumulative (upward + downward) sulphide flux accounted for 66, 70 and 146% of the sulphate fluxes at Ginsburg, Gemini and No Name MV, respectively. The composition of the microbial community was not investigated further.

5

#### *Lipid biomarkers of carbonate crusts*

*Hesperides MV* - Carbonate crusts of Hesperides MV contained diagnostic archaeal and bacterial lipids. Archaeal lipids were strongly depleted in  $^{13}\text{C}$  with minimum values of  $-97\text{\textperthousand}$  (archaeol) whereas diagnostic bacterial FAs were only moderately depleted with minimum values of  $-43\text{\textperthousand}$  (ai-C<sub>15:0</sub>, Tab. 3). Only trace amounts of *sn*2-hydroxyarchaeol were detected among the archaeal diethers. Isoprenoidal hydrocarbons were dominated by 2,6,10,15,19-pentamethyllicosane (PMI:0) and contained comparably low amounts of a crocetane / 2,6,10,14-tetramethylhexadecane (phytane) mixture and  $\square$ PMI:1 (comprising 2 isomers). The FA fraction in the carbonate was dominated by C<sub>16:0</sub> followed by C<sub>18:0</sub> with  $^{13}\text{C}$ -values  $>-28\text{\textperthousand}$  (Tab. 3). FAs putatively specific for SRB involved in AOM such as C<sub>16:1</sub> $\square$ 5, i-C<sub>15:0</sub> and ai-C<sub>15:0</sub> (Blumberg et al., 2004; Elvert et al., 2003), were approximately 3 to 4.8 times lower in concentration compared to C<sub>16:0</sub>. However, in contrast to abundant FAs, stable carbon isotope compositions of i-C<sub>15:0</sub>, ai-C<sub>15:0</sub> and C<sub>16:1</sub> $\square$ 5 showed a moderate depletion in  $^{13}\text{C}$  (Tab. 20 3). Moreover, in comparison to specific archaeal lipids, diagnostic bacterial FAs were roughly an order of magnitude lower in concentration.

*Faro MV* - All archaeal and bacterial lipids found in carbonate crusts of Faro MV were strongly depleted in  $^{13}\text{C}$  (Tab. 3). Stable carbon isotope analysis revealed highest depletion in  $^{13}\text{C}$  with minimum  $^{13}\text{C}$  values of  $-114\text{\textperthousand}$  (archaeol) in archaeal specific diether lipids and  $-99\text{\textperthousand}$  (i-C<sub>15:0</sub>) in bacterial specific FAs (Tab. 3). Archaeal specific diether lipids were dominated by archaeol and contained comparably low amounts of *sn*2-hydroxyarchaeol.

Moreover, isoprenoidal hydrocarbons were dominated by PMI:2 (9 isomers) followed by PMI:1 (2 isomers) and relatively high amounts of crocetane/phytane. Specific FAs showed comparably small differences in abundance and  $^{13}\text{C}$ -values (Tab. 3). However, ai-C<sub>15:0</sub> was the most dominant FA with a roughly 2-fold higher concentration compared to i-C<sub>15:0</sub> and 5 C<sub>16:1</sub><sub>5</sub>. FA cyC<sub>17:0</sub><sub>5,6</sub> was not detected. Concentrations of specific FAs were comparable to specific archaeal lipids.

10

15

20

25

30

## Discussion

Methane-driven geochemical and biological activity at the mud volcanoes of the Gulf of Cadiz

- 5 Marine mud volcanoes have been identified as an important escape pathway of reduced hydrocarbon gases and may therefore contribute significantly to atmospheric green house gases (Dimitrov, 2002; Dimitrov, 2003; Judd et al., 2002; Kopf, 2002). Furthermore, methane venting at such cold seeps provides an energy source for methanotrophic microbes and supports enormous biomasses of seep-related macro fauna and thiotrophic, giant bacteria and
- 10 is often associated with authigenic carbonates (Hensen et al., 2004; Kopf, 2002; Milkov et al., 2004; Olu et al., 1997; Werne et al.). The Gulf of Cadiz is characterised by numerous mud volcanoes which have been intensely surveyed since their discovery in 1999 (Kenyon et al., 2001; Kenyon et al., 2000; Pinheiro et al., 2003; Somoza et al., 2002). This revealed methane rich sediments, authigenic carbonates and seep related biota at several mud volcanoes (Diaz-
- 15 del-Rio et al., 2003; Gardner, 2001; Pinheiro et al., 2003; Somoza et al., 2003). Yet, the activity of these structures remained unknown. Direct sea floor observations during cruise SO-175 revealed only few traces of methane seepage at the centres of CAMV, Bonjardim, Ginsburg, Hesperides and No Name MV. No visible fluid or gas escape was detected, indicating that the mud volcanoes are relatively inactive and that methane is generally
- 20 oxidized within subsurface sediment horizons. In contrast, highly active seep systems such as Hydrate Ridge, the Gulf of Mexico or Håkon Mosby Mud Volcano discharge methane into the hydrosphere through focused gas and fluid escape pathways, despite the high methane and sulphate turnover rates controlling substantial fractions of the methane flux (Boetius et al., 2000; Damm and Budeus, 2003; Joye et al., 2004; Treude et al., 2003).
- 25 The high anaerobic methane turnover at active seeps produces high sulphide fluxes, which are utilized by thiotrophic communities, e.g. mats of giant bacteria like *Beggiatoa*, various

chemosynthetic bivalves like *Calyptogena*, *Acharax*, *Bathymodiolus*, and by tubeworms (Sibuet and Olu, 1998). These organisms are adapted to different geochemical settings and can be used as indicators for high methane fluxes and turnover in subsurface or near surface sediments. Three types of indicator communities were so far observed at low abundances at 5 the investigated mud volcanoes. Some small (ca. 20 cm diameter) blackish sediment patches covered with bacterial mats were found at Faro MV indicating locally elevated fluxes of methane and sulphide, reaching the top surface sediments (Fig. 6d). Few specimen of the deep dwelling thiotrophic bivalve *Acharax* were recovered from Faro MV and previously from Ginsburg MV (Gardner, 2001). Members of the family *Solemyidae* are mostly deep burrowers 10 and occur in seep habitats with low or moderate methane and sulphide fluxes (Sahling et al., 2002; Sibuet and Olu, 1998; Treude et al., 2003). At Hydrate Ridge for instance, *Acharax* mines subsurface sediments for sulphide pockets below 15 cm sediment depth (Sahling et al., 2002). As a third indicator species, pogonophoran worms were recovered from Capt. Arutyunov and previously observed at Bonjardim MV (Pinheiro et al., 2003). Pogonophora 15 can extend their roots very deep into sediments to profit from subsurface methane and/or sulphide accumulations down to 60 cm (Dando et al., 1994; Gebruk et al., 2003; Southward et al., 1981). At CAMV, the moderate depletion of worm-derived membrane lipids indicates a thiotrophic feeding mode fuelled by sulphide from AOM.

20

## Hotspots of hydrocarbon turnover at the mud volcanoes of the Gulf of Cadiz

The observed patterns of seep related biota is in good agreement with the observed geochemical gradients. All mud volcanoes investigated here showed a complete depletion of 25 methane within the SMT. Elevated and corresponding AOM and SR rates within this zone give evidence that uprising methane is consumed anaerobically with sulphate by

methanotrophic, microbial communities leading to a depletion of the two compounds in sediments of CA and Bonjardim MV at 25 to 40 cm and 45 to 70 cm below seafloor, respectively (Fig. 4a, 5a). Accordingly, concentration measurements of methane and sulphate and the resulting estimates of diffusive methane and sulphate fluxes at Ginsburg, Gemini and

5 No Name MV indicate that sulphate-dependent AOM is a wide spread microbial process at the centres of mud volcanoes in the Gulf of Cadiz. With respect to methane fluxes and microbial turnover rates, Capt. Arutyunov MV is the most active of the investigated mud volcanoes followed by Bonjardim, Ginsburg, Gemini, and No Name MV (Tab. 2). Furthermore, highest turn over rates and fluxes coincided with the shallowest SMT.

10 Compared to other gas seeps and methane-rich environments, the Gulf of Cadiz mud volcanoes investigated here showed a low or medium range in methane turnover rates, reflecting the relatively low methane fluxes. At the Namibian Shelf, the north western Black Sea Shelf and the western Argentinean Basin for instance, the SMT is located several meters bsf and methane fluxes are low with values usually  $<55 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Hensen et al., 2003; Jørgensen et al., 2001; Niewöhner et al., 1998). These values are comparable to Ginsburg, Gemini and No Name MV, respectively. The AOM activity and diffusive methane fluxes at CA and Bonjardim MV were substantially higher than at Ginsburg, Gemini and No Name

15 MV. However, areal rates and diffusive fluxes at CA and Bonjardim MV are still two orders of magnitude lower in comparison to other geosystems bearing gas hydrates at their stability limit such as Hydrate Ridge and the Gulf of Mexico. In such environments with active fluid flow ( $>100 \text{ cm yr}^{-1}$ ) and gas emission, AOM reached values  $>4 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , i.e.  $>0.5 \mu\text{mol}$

20  $\text{cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Joye et al., 2004; Treude et al., 2003).

At Bonjardim MV, integrated SRR agreed best with the flux calculated from cross-linking the

25 gravity core and multi-core sections. The higher variation between integrated rates and diffusive fluxes calculated from the gravity core alone is most likely due to the much lower

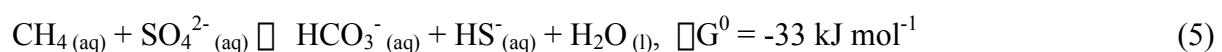
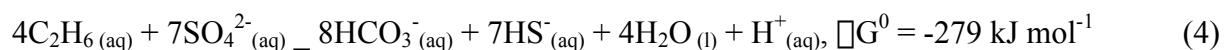
resolution of subsamples taken from these cores. Cross-linking proximate core sections is hence a valuable approach to account for an unknown quantity of surface sediments lost during gravity coring. However, this approach is susceptible to a potentially high spatial variability of geochemical gradients which may not be obvious from sea floor observations.

5 Integrated rate measurements and diffusive fluxes were comparable at Capt. Arutyunov and Bonjardim MV (Tab. 3). However, further modelling is required to assess a potential advective transport component in order to estimate total fluxes. Also the roughly s-shaped sulphate concentration profile from Ginsburg MV can not be explained by a steady state, diffusive transport as this would require an additional sulphate source at about 80 cm bsf.

10 In vitro experiments with sediment slurries and ex situ tracer injection assays showed that AOM and SR are in a 1:1 molar stoichiometry if methane is the sole carbon source (Nauhaus et al., 2002; Treude et al., 2003). In spite of the disproportionate loss of methane and sulphate because of degassing during sampling, the strong deviation from the 1:1 stoichiometry between AOM and SRR as well as between the sulphate and methane fluxes (Tab. 2)

15 indicates the presence of electron donors other than methane for sulphate reduction at the investigated MVs. Sulphate reducing bacteria can use a variety of short and long chain alkanes and complex aliphatic and aromatic compounds (Rueter et al., 1994; Widdel and Rabus, 2001). The energy yield from the degradation of e.g. ethane coupled to sulphate reduction (reaction 4) is higher than syntrophic AOM (reaction 5) (refer to Hanselmann et al.,

20 (1991) for  $G_f^0$ -values of the reactants).



25 Hence, it is probable that a substantial fraction of SR is fuelled by the anaerobic oxidation of  $\text{C}_{2+}$ -compounds in marine sediments where methane and higher hydrocarbons co-occur.

Besides the present observations on C<sub>2+</sub> compounds at Capt. Arutyunov and Bonjardim MV, Mazurenko et al. (2003) observed a composition of hydrocarbon gases at Ginsburg MV which is very similar to Bonjardim MV. The presence of substantial amounts of higher hydrocarbons in such distant MVs as well as the likely presence of petroleum in sediments of Ginsburg MV

5 indicate that a thermogenic origin of methane is wide spread in the Gulf of Cadiz. Hence, a complex mixture of hydrocarbons besides methane is transported from the deep reservoirs to shallow sediments. These compounds might also be oxidized anaerobically with sulphate in sediments at the SMT resulting in SRR exceeding AOM (Fig. 4b-c, 5b-c, Tab. 2). Accordingly, AOM explained a smaller fraction of SR at Bonjardim MV which had a higher

10 C<sub>2+</sub> concentration than CAMV. This is comparable to previous findings from the Gulf of Mexico where SRR exceeds AOM up to 10-fold, most likely due to the presence of a variety of hydrocarbons and petroleum in the sediments (Joye et al., 2004). The microbial hydrocarbon degraders at natural petroleum seeps have not been identified yet. It is unknown if the sulphate reducers involved in methane and higher hydrocarbon degradation are

15 phylogenetically related.

Another interesting, potentially microbial process is the oxidation of sulphide in anaerobic sediments just above and below the depth of the SMT (Fig. 4d-6d). At least at the CAMV, a biological control of the upward sulphide flux seems likely. At many seep systems, the upward sulphide flux is utilized by thiotrophic organisms such as endosymbiotic bacteria living in invertebrate organisms such as clams and pogonophoran worms (Felbeck, 1983; Sahling et al., 2002; Sibuet and Olu, 1998; Southward et al., 1986) and by various giant sulphide-oxidizing bacteria like *Beggiatoa* sp. and *Thioploka* sp. which can use oxygen or nitrate as electron acceptors (Fossing et al., 1995; Huettel et al., 1996; Mussmann et al., 2003; Nelson et al., 1982). At CAMV, the tubes of pogonophoran worms extend to 20 cm. The upper horizon where sulphide consumption takes place is at 20 to 40 cm bsf, hence it seems likely that the worms and/or gliding bacteria can be responsible for this process. In contrast, it

appears very unlikely that organisms depending on oxygen or nitrate utilise sulphide below the horizon where sulphide is produced. Here, a reaction of downward diffusing sulphide with iron as proposed previously is a more likely explanation (Hensen et al., 2003; Jørgensen et al., 2004).

- 5 In conclusion, our biogeochemical measurements as well as biological and geological observations indicate that the mud volcanoes studied during cruise SO-175 are currently not emitting methane and other hydrocarbon gases to the hydrosphere. However, there is evidence for extensive fluid and/or gas escape in the past, as indicated by the widespread occurrence of massive carbonate chimneys and crusts along or in close proximity to the main channels of
- 10 10 the Mediterranean outflow water in the northern part of the Gulf of Cadiz (Diaz-del-Rio et al., 2003; Somoza et al., 2003). Another geological evidence for varying activity in mud
- 15 volcanism in the Gulf of Cadiz are the typical “Christmas tree” structures observed on high-resolution seismic profiles (Somoza et al., 2003; Somoza et al., 2002). The so-called multiphase activity is a common behaviour in many terrestrial mud volcanoes (e.g. Lokbatan MV; Aliyev et al., 2002; Dimitrov, 2003; Kholodov, 2002). It is therefore possible that mud
- 20 volcanism in the Gulf of Cadiz is in a transient state of low activity at present.

Identity of methane oxidizing communities in sediments and carbonate crusts

- 20 Fingerprinting of diagnostic lipids is a common tool for the chemotaxonomic identification of micro organisms (Boschker and Middelburg, 2002; Madigan et al., 2000). This approach has been used extensively to examine anaerobic methanotrophic organisms, because carbon isotope fractionation associated with AOM leads to specific, very depleted  $^{13}\text{C}$ -signatures of
- 25 lipid biomarker (Blumberg et al., 2004; Elvert et al., 2001; Hinrichs et al., 1999). Elevated concentrations and associated low  $^{13}\text{C}$ -signatures of specific archaeal and bacterial

membrane lipids correspond with elevated AOM and SR rates in sediments of the SMT at CA and Bonjardim MV (Fig. 4e-g, 5e-g, Tab. 3). The molecular analyses give evidence that AOM is mediated by a microbial community consisting of methanotrophic archaea and SRB phylogenetically related to other methane seeps (Boetius et al., 2000; Michaelis et al., 2002; 5 Orphan et al., 2002; Teske et al., 2002). Furthermore, the presence of a similar suite of  $\Delta^{13}\text{C}$ -depleted lipids in abundant authigenic carbonates recovered from Hesperides and Faro MV (Tab.3) indicates higher activities and more wide spread methane turnover in the past.

The dominance of bacterial and archaeal lipids with low  $\Delta^{13}\text{C}$ -values in sediments and carbonates indicate that AOM is a dominant biomass-generating process at the explored MVs.

10 Differences in the abundances of specific archaeal isoprenoidal diethers and hydrocarbons and varying contents of bacterial FAs, as well as varying  $\Delta^{13}\text{C}$  values of these lipids compared to the source methane give evidence that multiple groups of methanotrophic communities mediate AOM in the Gulf of Cadiiz.

## 15 *Archaea*

Previous publications revealed dominant amounts *sn*2-hydroxarchaeol relative to archaeol in ANME 2 dominated habitats, whereas the reverse was observed in ANME 1 dominated systems (Blumenberg et al., 2004; Boetius et al., 2000; Orphan et al., 2001a; Teske et al., 2002). Moreover, ANME 2 communities were found to comprise high contents of crocetane 20 which is only present at low concentrations in ANME 1 (Blumenberg et al., 2004; Boetius et al., 2000; Elvert et al., 1999). Moreover, stable carbon isotope fractionations were found to be higher in ANME 2 compared to ANME 1 dominated habitats with  $\Delta^{13}\text{C}$ -values (archaeol relative to source methane) ranging between 34 to 53‰ and 11 to 37‰, respectively (Blumenberg et al., 2004; Boetius et al., 2000; Elvert et al., 2001; Hinrichs et al., 1999; 25 Orphan et al., 2002; Teske et al., 2002).

The high ratio of *sn*2-archaeol relative to archaeol and a  $\Delta^{13}\text{C}$ -value of 42‰ of archaeol compared to source methane (-48‰, Nuzzo et al., 2005) at Capt. Arutyunov is in good agreement with the published lipid signatures of ANME 2 dominated habitats. Furthermore, the dominant abundance of ANME 2 compared to ANME 1 clone sequences, together with 5 the lipid biomarker fingerprint suggest a dominance of ANME 2 in sediments of CAMV.

The comparably high ratio of archaeol relative to *sn*2-hydroxyarchaeol as well as a  $\Delta^{13}\text{C}$ -value of -31.5‰ of archaeol compared to source methane (-49.5 ‰, Nuzzo et al., 2005) at Bonjardim MV lies between published values from systems dominated by ANME 1 and ANME 2. This suggests a mixed ANME community in these sediments.

10 The low ratio of *sn*2-hydroxyarchaeol relative to archaeol in carbonate crusts obtained from Hesperides MV is in very good agreement with the published values for ANME 1 communities. Our chromatography settings for hydrocarbon separation did not resolve crocetane from its isomer phytane, which is a known breakdown product of chlorophyll. However, the comparably heavy  $\Delta^{13}\text{C}$ -value of this compound mixture provides evidence for 15 a low crocetane content which furthermore agrees with a dominant ANME 1 origin of archaeal lipid biomass in these carbonates. Similar to Bonjardim MV, the lipid imprint in carbonate crusts recovered from Faro MV shows characteristics of both, ANME 1 and ANME 2 systems. Comparably low amounts of *sn*2-hydroxyarchaeol relative to archaeol would be indicative for ANME 1. However, high amounts of crocetane also point to a substantial 20 contribution of ANME 2 to the archaeal biomass.

#### *Sulphate reducing bacteria*

At many different cold seep settings, ANME 1 and ANME 2 archaea have been found in consortium with SRB of the Seep SRB1 cluster belonging to the 25 Desulfosarcina/Desulfococcus group (Knittel et al., 2003). However, this cluster apparently comprises physiologically different ecotypes that are distinguished by very specific FA

patterns according to their association to either ANME 1 or to ANME 2 (Blumenberg et al., 2004; Elvert et al., 2003; Knittel et al., 2003). FA signatures in environmental systems dominated by ANME 1 / Seep SRB 1 communities comprise high contents of ai-C<sub>15:0</sub> relative to i-C<sub>15:0</sub>, whereas systems dominated by ANME 2 / Seep SRB 1 communities comprise the 5 unusual FA cyC<sub>17:1</sub><sub>ω</sub>5,6 and dominant contents of C<sub>16:1</sub><sub>ω</sub>5 but almost balanced ratios of ai-C<sub>15:0</sub> relative to i-C<sub>15:0</sub> (Blumenberg et al., 2004; Elvert et al., 2003; Niemann et al., unpubl.-a).

The dominance of the unusual FAs C<sub>16:1</sub><sub>ω</sub>5 and cyC<sub>17:1</sub><sub>ω</sub>5,6 and an almost equal ratio of the iso and anteiso branched C<sub>15:0</sub> FAs at Capt. Arutyunov MV are in very good agreement with the published lipid signatures of the Seep SRB 1 ecotype associated with ANME 2. This finding 10 is in agreement with the predominance of Seep SRB 1 sequences in the bacterial clone library.

As expected from the detection of potentially diverse ANME communities at Bonjardim MV, the FA signature shows characteristics of various SRB previously identified as bacterial partners in AOM. The high ratio of ai-C<sub>15:0</sub> compared to i-C<sub>15:0</sub> would be indicative for the 15 Seep SRB1 ecotype associated with ANME 1 while the high abundance of C<sub>16:1</sub><sub>ω</sub>5 would indicate the ecotype associated with ANME2. However, a further assignment of FAs to particular SRBs remains speculative as the FA cyC<sub>17:0</sub><sub>ω</sub>5,6 specific for the Seep SRB1 type associated with ANME 2 was not detected, which might be a result of the overall low concentrations of lipids in sediments at Bonjardim MV (Fig. 5e, f, Tab. 3). At Bonjardim MV 20 several FAs carry  $^{13}\text{C}$ -signatures that are comparable to methane and do not show any fractionation. This indicates a contribution to carbon biomass from processes other than methane consumption, possibly related to the anaerobic oxidation of higher hydrocarbons. A similar mixture of carbon sources could also explain the unspecific signature of FAs in carbonates of Hesperides MV. Similar to Bonjardim MV, FA signatures of Seep SRB 1 ecotypes associated with ANME 1 and ANME 2 were found in carbonates recovered from 25 Faro MV. The comparably high content of ai-C<sub>15:0</sub> relative to i-C<sub>15:0</sub> and the lack of cyC<sub>17:0</sub><sub>ω</sub>5,6 is indicative for Seep SRB1 associated to ANME 1 while relatively high amounts of C<sub>16:1</sub><sub>ω</sub>5

are indicative for Seep SRB1 associated to ANME 2. In contrast to Hesperides MV, the low  $^{13}\text{C}$ -values of all lipid components analysed at Faro MV give evidence that AOM dominated biomass production.

Another striking difference is the comparably high lipid concentration in carbonates recovered  
5 from Faro compared to those recovered from Hesperides MV. A rather recent formation of the sampled carbonates from Faro MV appears likely, as these were stained black from sulphide and recovered together with some specimens of the chemosynthetic bivalve *Acharax sp*. A possible explanation for the difference in AOM-derived lipid content could be that the sampled carbonate crusts from Hesperides are older than those recovered from Faro MV and  
10 have been exposed to sea water and diagenesis for a longer time.

## Conclusions

15 At the centres of the mud volcanoes Captain Arutyunov, Bonjardim, Ginsburg, Gemini, No Name, and Faro, several indications for slow, diffusion dominated fluid and gas transport were found. Despite potentially higher activities in the geological past, evidence for the rise and consumption of methane and higher hydrocarbons in the sediments of the studied mud volcanoes was found. There is no indication of hydrocarbons reaching the hydrosphere. The  
20 overlap of methane and sulphate depletion with sulphide production shows that methane and higher hydrocarbon oxidation processes are mediated microbially under anaerobic conditions. Correspondingly, AOM and SRR peak in a distinct, narrow methane-sulphate transition zone. This zone is located at various depths between ~30 and ~250 cm. Highest turnover rates and fluxes coincided with the shallowest SMT depths with Capt. Arutyunov MV as the most  
25 active system in the study area, followed by Bonjardim, Ginsburg, Gemini and No Name MV. In comparison to other gas seeps, methane flux and turnover in the Gulf of Cadiz is low to

mid range. A substantial fraction of the SR is fuelled by the anaerobic oxidation of higher hydrocarbons which are expelled from deep reservoirs together with methane. Lipid biomarker and 16S rDNA clone library from the sediments and carbonates of the AOM hotspots provide evidence that both of the previously described ANME 1 / Seep SRB 1 and 5 ANME-2 / Seep SRB 1 communities mediate AOM at mud volcanoes in the Gulf of Cadiz. This indicates that at least some of the vast amounts of carbonates littering mud volcanoes and diapirs in the northern part of the Gulf of Cadiz are linked to methane seepage.

10

15

20

### **Acknowledgements**

The authors thank the Captain and crew of the R/V SONNE for their help at sea. We also thank Thomas Willkop, Imke Müller and Viola Beier for technical assistance. Scientific 25 exchange and collaboration were supported by the CRUP-ICCTI/DAAD Portuguese/German Joint Action *Geosphere/Biosphere Coupling Processes in the Gulf of Cadiz* (A-15/04; Boetius,

Pinheiro). This work was also supported by the ESF Eurocores/Euromargins MVSEIS project (01-LEC\_EMA24F; PDCTM72003/DIV/40018-MVSEIS), as well as by the IRCCM (International Research Consortium on Continental Margins at International University Bremen, Germany) and the Max Planck Society.

5

10

15

## 20     **Figure Captions**

Figure 1. Bathymetric chart of the Gulf of Cadiz showing the locations of known mud volcanoes, diapirs and areas where carbonate chimneys and crusts were discovered. The mud volcanoes studied during the SO-175 expedition are in bold face letters.

25

Figure 2. Seismic images and 3D images of multibeam bathymetry of Captain Arutyunov (a) and Bonjardim mud volcano (b). Seismic images show the central conduit below the mud volcanoes and sampling position of the cores recovered during the SO-175 expedition. Captain Arutyunov and Bonjardim MV are conical shaped structures with a relief of 80 and 5 100 m and a diameter of 2 and 1 km, respectively. Seismic images were modified after Kenyon et al. (2001) (a) and Pinheiro et al. (2003) (b).

Figure 3. Seafloor images of Captain Arutyunov (a,b), Hesperides (c) and Faro MV (d). The surface of CAMV, Bonjardim, Ginsburg MV were found to be covered by pelagic sediments 10 as shown in panel a. Some sediment stretches at Captain Arutyunov mud volcano contained accretions that are interpreted as clasts (b) indicating past mud flows. Hesperides and Faro mud volcano were found to be littered with carbonate chimneys and crusts similar as in panel (c). At Faro mud volcano also a few dark sediment patches probably covered with giant sulphide oxidizing bacteria were observed (c).

15

Figure 4. Captain Arutyunov mud volcano. A distinct SMT, highlighted in grey, was found between 25 and 40 cm bsf (a). At this horizon, concentrations of higher hydrocarbons also decline (b). Note that AOM and SR rates (c), sulphide concentrations (d), concentrations (e) 20 and stable carbon isotope values (f) of diagnostic, bacterial fatty acids and concentrations of isoprenoidal diethers (g) all peak at the SMT. Panel (a) and (d) illustrate steepest gradients determined for methane, sulphate and sulphide (bold lines). Circles represent MUC and triangles GC samples.

Figure 5. Bonjardim mud volcano. A distinct SMT, highlighted in grey, was found between 25 50 and 70 cm bsf (a). At this horizon, concentrations of higher hydrocarbons also decline (b). Note that concentrations of C<sub>2+</sub>-compounds are ~35-fold higher compared to Captain

Arutyunov MV. AOM and SR rates (c), sulphide concentrations (d), concentrations (e) and stable carbon isotope values of diagnostic, bacterial fatty acids (f) and concentrations of isoprenoidal diethers (g) peak at the SMT. Panel a and d illustrate steepest gradients determined for methane, sulphate and sulphide (bold lines). Concentration gradients for 5 sulphate and sulphide were determined from gravity core samples and from gross linking gravity core and multi-core samples. Circles represent MUC and triangles GC samples.

Figure 6. The SMT, highlighted in grey, was found in the top most m at Ginsburg (a) and 10 Gemini (c) and between 2 and 3 m at No Name MV (e, note the different scale chosen for depth). In these horizons, also sulphide concentrations peak (b, d, f). Bold lines illustrates steepest gradients determined for methane, sulphate and sulphide.

Table 1. Mud volcanoes investigated during SO-175. The water depth refers to the highest 15 elevation of the mud volcanoes. V = video observations, CH<sub>4</sub> = methane concentration measurements, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = sulphate concentration measurements, C<sub>2+</sub> = concentration measurements of higher hydrocarbons, F = diffusive methane and sulphate flux calculation, R, AOM and SR rate measurements, L = Lipid analyses, D = DNA analyses

20 Table 2. Concentrations gradients, diffusive fluxes and *ex situ* AOM and SR rates integrated over depth. A negative flux value indicates downward directed flux, a positive value indicates upward flux. \* and ‡ denote gradients and total sulphate fluxes determined from cross linking multi-and gravity cores. gradients in brackets indicate upward diffusing sulphate and downward diffusing sulphide, respectively.

Table 3. Bacterial fatty acids, archaeal diether and isoprenoidal hydrocarbons analysed in sediments at the SMT of Captain Arutyunov and Bonjardim MV as well as in carbonate crusts from Hesperides and Faro MV. Abundances of fatty acids were normalised to i-C<sub>15:0</sub>, archaeal diethers to archaeol and archaeal isoprenoidal hydrocarbons to PMI:0. Specific lipid components are highlighted in grey.

5

10

15

20

25

## References

Ghosts:

30 (Dimitrov, 2003; Hanselmann, 1991; Kholodov, 2002; Nuzzo et al., 2005)

- Blumberg M., Seifert R., Reitner J., Pape T., and Michaelis W. (2004) Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101**(30).
- Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R.,  
5 Jørgensen B. B., Witte U., and Pfannkuche O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic methane oxidation. *Nature* **407**, 623-626.
- Boschker H. T. S. and Middelburg J. J. (2002) Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology. *Fems Microbiology Ecology* **40**(2), 85-95.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments*. Springer.
- Charlou J. L., Donval J. P., Zitter T., Roy N., Jean-Baptiste P., Foucher J. P., and Woodside J. (2003) Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* **50**(8), 941-958.
- Damm E. and Budeus G. (2003) Fate of vent-derived methane in seawater above the Hakon Mosby mud volcano (Norwegian Sea). *Marine Chemistry* **82**(1-2), 1-11.
- Dando P. R., Bussmann I., Niven S. J., O'Hara S. C. M., Schmaljohann R., and Taylor L. J.  
10 (1994) A methane seep area in the Skagerrak, the habitat of the pogonophore *Siboglinum poseidonii* and the bivalve mollusc *Thyasira sarsi*. *Marine Ecology Progress Series* **107**, 157-167.
- Diaz-del-Rio V., Somoza L., Martinez-Frias J., Mata M. P., Delgado A., Hernandez-Molina F. J., Lunar R., Martin-Rubi J. A., Maestro A., Fernandez-Puga M. C., Leon R., Llave E., Medialdea T., and Vazquez J. T. (2003) Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz. *Marine Geology* **195**(1-4), 177-200.
- Dimitrov L. I. (2002) Mud volcanoes - the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Science Reviews* **59**(1-4), 49-76.
- Dimitrov L. I. (2003) Mud volcanoes - a significant source of atmospheric methane. *Geo-Marine Letters* **23**(3-4), 155-161.
- Elvert M., Boetius A., Knittel K., and Jorgensen B. B. (2003) Characterization of specific membrane fatty acids as chemotaxonomic markers for sulfate-reducing bacteria involved in anaerobic oxidation of methane. *Geomicrobiology Journal* **20**(4), 403-419.
- Elvert M., Greinert J., Suess E., and Whiticar M. J. (2001) Carbon isotopes of biomarkers derived from methane-oxidizing microbes at Hydrate Ridge, Cascadia convergent  
20 margin. In *Natural gas hydrates: Occurrence, distribution, and dynamics*, Vol. 124 (ed. C. K. Paull and W. P. Dillon), pp. 115-129. American Geophysical Union.
- Elvert M., Suess E., and Whiticar M. J. (1999) Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C<sub>20</sub> and C<sub>25</sub> irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften* **86**(6), 295-300.
- Felbeck H. (1983) Sulfide Oxidation and Carbon Fixation by the Gutless Clam Solemya-Reidi - an Animal-Bacteria Symbiosis. *Journal of Comparative Physiology* **152**(1), 3-11.
- Fossing H., Gallardo V. A., Jorgensen B. B., Huttel M., Nielsen L. P., Schulz H., Canfield D. E., Forster S., Glud R. N., Gundersen J. K., Kuver J., Ramsing N. B., Teske A.,  
30 Thamdrup B., and Ulloa O. (1995) Concentration and Transport of Nitrate by the Mat-Forming Sulfur Bacterium *Thioploca*. *Nature* **374**(6524), 713-715.
- Gardner J. M. (2001) Mud volcanoes revealed and sampled on the Western Moroccan continental margin. *Geophysical Research Letters* **28**(2), 339-342.
- Gebruk A. V., Krylova E. M., Lein A. Y., Vinogradov G. M., Anderson E., Pimenov N. V.,  
40 Cherkashev G. A., and Crane K. (2003) Methane seep community of the Hakon

- Mosby mud volcano (the Norwegian Sea): composition and trophic aspects. *Sarsia* **88**(6), 394-403.
- Hanselmann K. W. (1991) Microbial Energetics Applied to Waste Repositories. *Experientia* **47**(7), 645-687.
- 5 Hensen C., Wallmann K., Schmidt M., Ranero C. R., and Suess E. (2004) Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica - A window to the subducting slab. *Geology* **32**(3), 201-204.
- Hensen C., Zabel M., Pfeifer K., Schwenk T., Kasten S., Riedinger N., Schulz H. D., and Boettius A. (2003) Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and 10 the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**(14), 2631-2647.
- Hinrichs K.-U. and Boetius A. (2002) The anaerobic oxidation of methane: New insights in microbial ecology and biogeochemistry. In *Ocean Margin Systems* (ed. G. Wefer, D. Billett, and D. Hebbeln), pp. 457-477. Springer-Verlag, Berlin.
- 15 Hinrichs K.-U., Hayes J. M., Sylva S. P., Brewer P. G., and DeLong E. F. (1999) Methane-consuming archaeabacteria in marine sediments. *Nature* **398**, 802-805.
- Houghton J. T., Meira Filho L. G., Callander B. A., Harris N., Kattenberg A., and Maskell K. (1996) *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Cambridge University Press for the Inter-governmental Panel on Climate Change, Cambridge.
- 20 Huettel M., Forster S., Kloster S., and Fossing H. (1996) Vertical migration in the sediment-dwelling sulfur bacteria *Thioploca* spp in overcoming diffusion limitations. *Applied and Environmental Microbiology* **62**(6), 1863-1872.
- Iversen N. and Jørgensen B. B. (1985) Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). 25 *Limnology and Oceanography* **30**(5), 944-955.
- Jørgensen B. B., Bottcher M. E., Luschen H., Neretin L. N., and Volkov, II. (2004) Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**(9), 2095-2118.
- Jørgensen B. B., Weber A., and Zopfi J. (2001) Sulfate reduction and anaerobic methane 30 oxidation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* **48**(9), 2097-2120.
- Joye S. B., Boetius A., Orcutt B. N., Montoya J. P., Schulz H. N., Erickson M. J., and Lugo S. K. (2004) The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology* **205**(3-4), 219-238.
- 35 Judd A. G., Hovland M., Dimitrov L. I., Gil S. G., and Jukes V. (2002) The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change. *Geofluids* **2**(2), 109-126.
- Kane M. D., Poulsen L. K., and Stahl D. A. (1993) Monitoring the Enrichment and Isolation 40 of Sulfate-Reducing Bacteria by Using Oligonucleotide Hybridization Probes Designed from Environmentally Derived 16s Ribosomal-Rna Sequences. *Applied and Environmental Microbiology* **59**(3), 682-686.
- Kenyon N. H., Ivanov M. K., Akhmetzhanov A. M., and Akhmanov G. (2001) Interdisciplinary Approaches to Geoscience on the North East Atlantic Margin and Mid-Atlantic Ridge. IOC Technical Series no. 60.
- 45 Kenyon N. H., Ivanov M. K., Akhmetzhanov A. M., and Akhmanov G. G. (2000) Multidisciplinary Study of Geological Processes on the North East Atlantic and Western Mediterranean Margins, pp. 102. IOC Technical Series no. 56.
- Kholodov V. N. (2002) Mud Volcanoes: Distribution Regularities and Genesis (Communication 2. Geological&ndash;Geochemical Peculiarities and Formation 50 Model). *Lithology and Mineral Resources* **37**(4), 293-310.

- Kimura H., Sato M., Sasayama Y., and Naganuma T. (2003) Molecular characterization and in situ localization of endosymbiotic 16S ribosomal RNA and RuBisCO genes in the pogonophoran tissue. *Marine Biotechnology* **5**(3), 261-269.
- Knittel K., Boetius A., Lemke A., Eilers H., Lochte K., Pfannkuche O., Linke P., and Amann R. (2003) Activity, distribution, and diversity of sulfate reducers and other bacteria in sediments above gas hydrate (Cascadia margin, Oregon). *Geomicrobiology Journal* **20**(4), 269-294.
- Knittel K., Losekann T., Boetius A., Kort R., and Amann R. (2005) Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps. *Applied and Environmental Microbiology* **71**(1), 467-479.
- Kopf A., Bannert B., Brückmann W., Dorschel B., Foubert A. T. G., Grevemeyer I., Gutscher M. A., Hebbeln D., Heesemann B., Hensen C., Kaul N. E., Lutz M., Magalhaes V. H., Marquardt M. J., Marti A. V., Nass K. S., Neubert N., Niemann H., Nuzzo M., Poort J. P. D., Rosiak U. D., Sahling H., Schneider von Deimling J., Somoza L., Thiebot E., and Wilkop T. P. (2004) Report and preliminary results of Sonne Cruise SO175, Miami - Bremerhaven, 12.11 - 30.12.2003, pp. 218. Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen.
- Kopf A. J. (2002) Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics* **40**(2).
- Krueger D. M. and Cavanaugh C. M. (1997) Phylogenetic diversity of bacterial symbionts of Solemya hosts based on comparative sequence analysis of 16S rRNA genes. *Applied and Environmental Microbiology* **63**(1), 91-98.
- Kvenvolden K. A. (2002) Methane hydrate in the global organic carbon cycle. *Terra Nova* **14**(5), 302-306.
- Lane D. J., Pace B., Olsen G. J., Stahl D. A., Sogin M. L., and Pace N. R. (1985) Rapid-Determination of 16s Ribosomal-Rna Sequences for Phylogenetic Analyses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **82**(20), 6955-6959.
- Madigan M. T., Martinko J. M., and Parker J. (2000) *Brock Biology of Microorganisms*. Prentice-Hall, Inc.
- Maldonado A. and Comas M. C. (1992) Geology and Geophysics of the Alboran Sea - an Introduction. *Geo-Marine Letters* **12**(2-3), 61-65.
- Maldonado A., Somoza L., and Pallares L. (1999) The Betic orogen and the Iberian-African boundary in the Gulf of Cadiz: geological evolution (central North Atlantic). *Marine Geology* **155**(1-2), 9-43.
- Manne A. S. and Richels R. G. (2001) An alternative approach to establishing trade-offs among greenhouse gases. *Nature* **410**(6829), 675-677.
- Massana R., Murray A. E., Preston C. M., and DeLong E. F. (1997) Vertical distribution and phylogenetic characterization of marine planktonic Archaea in the Santa Barbara Channel. *Applied and Environmental Microbiology* **63**(1), 50-56.
- Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Belenkaya I., Ivanov M. K., and Pinheiro L. M. (2002) Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz. *Terra Nova* **14**(5), 321-329.
- 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. R., Pimenov N. V., and Gulin M. B. (2002) Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science* **297**(5583), 1013-1015.
- Milkov A. V. (2000) Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology* **167**(1-2), 29-42.
- Milkov A. V., Sassen R., Apanasovich T. V., and Dadashhev F. G. (2003) Global gas flux from mud volcanoes: A significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean. *Geophysical Research Letters* **30**(2).

- Milkov A. V., Vogt P. R., Crane K., Lein A. Y., Sassen R., and Cherkashev G. A. (2004) Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review. *Chemical Geology* **205**(3-4), 347-366.
- Moss C. W. and Lambert-Fair M. A. (1989) Location of Double Bonds in Monounsaturated Fatty Acids of *Campylobacter cryaerophilus* with Dimethyl Disulfide Derivatives and Combined Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *JOURNAL OF CLINICAL MICROBIOLOGY* **27**(7), 1467-1470.
- Mussmann M., Schulz H. N., Strotmann B., Kjaer T., Nielsen L. P., Rossello-Mora R. A., Amann R. I., and Jorgensen B. B. (2003) Phylogeny and distribution of nitrate-storing *Beggiatoa* spp. in coastal marine sediments. *Environmental Microbiology* **5**(6), 523-533.
- Muyzer G., Teske A., Wirsén C. O., and Jannasch H. W. (1995) Phylogenetic-Relationships of Thiomicrospira Species and Their Identification in Deep-Sea Hydrothermal Vent Samples by Denaturing Gradient Gel-Electrophoresis of 16s Rdna Fragments. *Archives of Microbiology* **164**(3), 165-172.
- Nauhaus K., Boetius A., Kruger M., and Widdel F. (2002) In vitro demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from a marine gas hydrate area. *Environmental Microbiology* **4**(5), 296-305.
- Nelson D. C., Waterbury J. B., and Jannasch H. W. (1982) Nitrogen-Fixation and Nitrate Utilization by Marine and Fresh-Water *Beggiatoa*. *Archives of Microbiology* **133**(3), 172-177.
- Nichols P. D., Guckert J. B., and White D. C. (1986) Determination of monounsaturated fatty acid double-bond position and geometry for microbial monocultures and complex consortia by capillary GC-MS of their dimethyl disulphide adducts. *Journal of Microbiological Methods* **5**, 49-55.
- Niemann H., Elvert M., Hovland M., and Judd A. G. (unpubl.-a) Multiple archaeal groups control methane emissions at a North Sea pockmark.
- Niemann H., Lösekann T., and deBeer D. (unpubl.-b) Microbial colonization of a submarine mud volcano: how subsurface fluid flows structure methanotrophic communities.
- Niewöhner C., Hensen C., Kasten S., Zabel M., and Schulz H. D. (1998) Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(3), 455-464.
- Nuzzo M., Hensen C., Hornibrook E., Brueckmann W., Magalhaes V. H., Parkes R. J., and Pinheiro L. M. (2005) Origin of Mud Volcano Fluids in the Gulf of Cadiz (E-Atlantic). *EGU General Assembly*.
- Olu K., Lance S., Sibuet M., Henry P., Fiala-Médioni A., and Dinet A. (1997) Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary prism. *Deep-Sea Research I* **44**(5), 811-841.
- Orphan V. J., Hinrichs K. U., Ussler W., Paull C. K., Taylor L. T., Sylva S. P., Hayes J. M., and Delong E. F. (2001a) Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in anoxic marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **67**(4), 1922-1934.
- Orphan V. J., House C. H., Hinrichs K. U., McKeegan K. D., and DeLong E. F. (2001b) Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis. *Science* **293**(5529), 484-487.
- Orphan V. J., House C. H., Hinrichs K. U., McKeegan K. D., and DeLong E. F. (2002) Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**(11), 7663-7668.
- Pancost R. D., Sinninghe Damsté J. S., de Lint S., van der Maarel M. J. E. C., Gottschal J. C., and party T. M. s. s. (2000) Biomarker evidence for widespread anaerobic methane

- oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **66**(3), 1126-1132.
- Peek A. S., Feldman R. A., Lutz R. A., and Vrijenhoek R. C. (1998) Cospeciation of chemoautotrophic bacteria and deep sea clams. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **95**(17), 9962-9966.
- Pinheiro L. M., Ivanov M. K., Sautkin A., Akhmanov G., Magalhaes V. H., Volkonskaya A., Monteiro J. H., Somoza L., Gardner J., Hamouni N., and Cunha M. R. (2003) Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise. *Marine Geology* **195**(1-4), 131-151.
- Reeburgh W. S. (1996) "Soft spots" in the global methane budget. In *Microbial Growth on C<sub>1</sub> Compounds* (ed. M. E. Lidstrom and F. R. Tabita), pp. 334-342. Kluwer Academic Publishers.
- Rueter P., Rabus R., Wilkes H., Aeckersberg F., Rainey F. A., Jannasch H. W., and Widdel F. (1994) Anaerobic Oxidation of Hydrocarbons in Crude-Oil by New Types of Sulfate-Reducing Bacteria. *Nature* **372**(6505), 455-458.
- Sahling H., Rickert D., Lee R. W., Linke P., and Suess E. (2002) Macrofaunal community structure and sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, NE Pacific. *Marine Ecology-Progress Series* **231**, 121-138.
- Schmaljohann R. and Flugel H. J. (1987) Methane-Oxidizing Bacteria in Pogonophora. *Sarsia* **72**(1), 91-99.
- Sibuet M. and Olu K. (1998) Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **45**(1-3), 517-+.
- Somoza L., Diaz-del-Rio V., Leon R., Ivanov M., Fernandez-Puga M. C., Gardner J. M., Hernandez-Molina F. J., Pinheiro L. M., Rodero J., Lobato A., Maestro A., Vazquez J. T., Medialdea T., and Fernandez-Salas L. M. (2003) Seabed morphology and hydrocarbon seepage in the Gulf of Cadiz mud volcano area: Acoustic imagery, multibeam and ultra-high resolution seismic data. *Marine Geology* **195**(1-4), 153-176.
- Somoza L., Diaz-del-Rio V., Vasquez J. T., Pinheiro L. M., and Hernandez-Molina F. J. (2002) Numerous methane gas-related sea floor structures identified in Gulf of Cadiz. *EOS* **83**(47), 541-547.
- Southward A. J., Southward E. C., Dando P. R., Barrett R. L., and Ling R. (1986) Chemoautotrophic Function of Bacterial Symbionts in Small Pogonophora. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **66**(2), 415-437.
- Southward A. J., Southward E. C., Dando P. R., Rau G. H., Felbeck H., and Fluegel H. (1981) Bacterial symbionts and low <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios in tissues of Pogonophora indicate unusual nutrition and metabolism. *Nature* **293**, 616-620.
- Summons R. E., Jahnke L. L., and Roksandic Z. (1994) Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: Relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2853-2863.
- Teske A., Hinrichs K. U., Edgcomb V., Gomez A. D., Kysela D., Sylva S. P., Sogin M. L., and Jannasch H. W. (2002) Microbial diversity of hydrothermal sediments in the Guaymas Basin: Evidence for anaerobic methanotrophic communities. *Applied and Environmental Microbiology* **68**(4), 1994-2007.
- Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., and Michaelis W. (1999) Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(23/24), 3959-3966.
- Treude T., Boetius A., Knittel K., Wallmann K., and Jorgensen B. B. (2003) Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean. *Marine Ecology-Progress Series* **264**, 1-14.

- Werne J. P., Haese R. R., Zitter T., Aloisi G., Bouloubassi I., Heij S., Fiala-Medioni A., Pancost R. D., Sinninghe Damste J. S., and de Lange G. (2004) Life at cold seeps: a synthesis of biogeochemical and ecological data from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea. *Chemical Geology In Press, Corrected Proof*.
- 5 Whiticar M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* **161**(1-3), 291-314.
- Widdel F. and Rabus R. (2001) Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology* **12**(3), 259-276.
- 10 Wuebbles D. J. and Hayhoe K. (2002) Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews* **57**(3-4), 177-210.

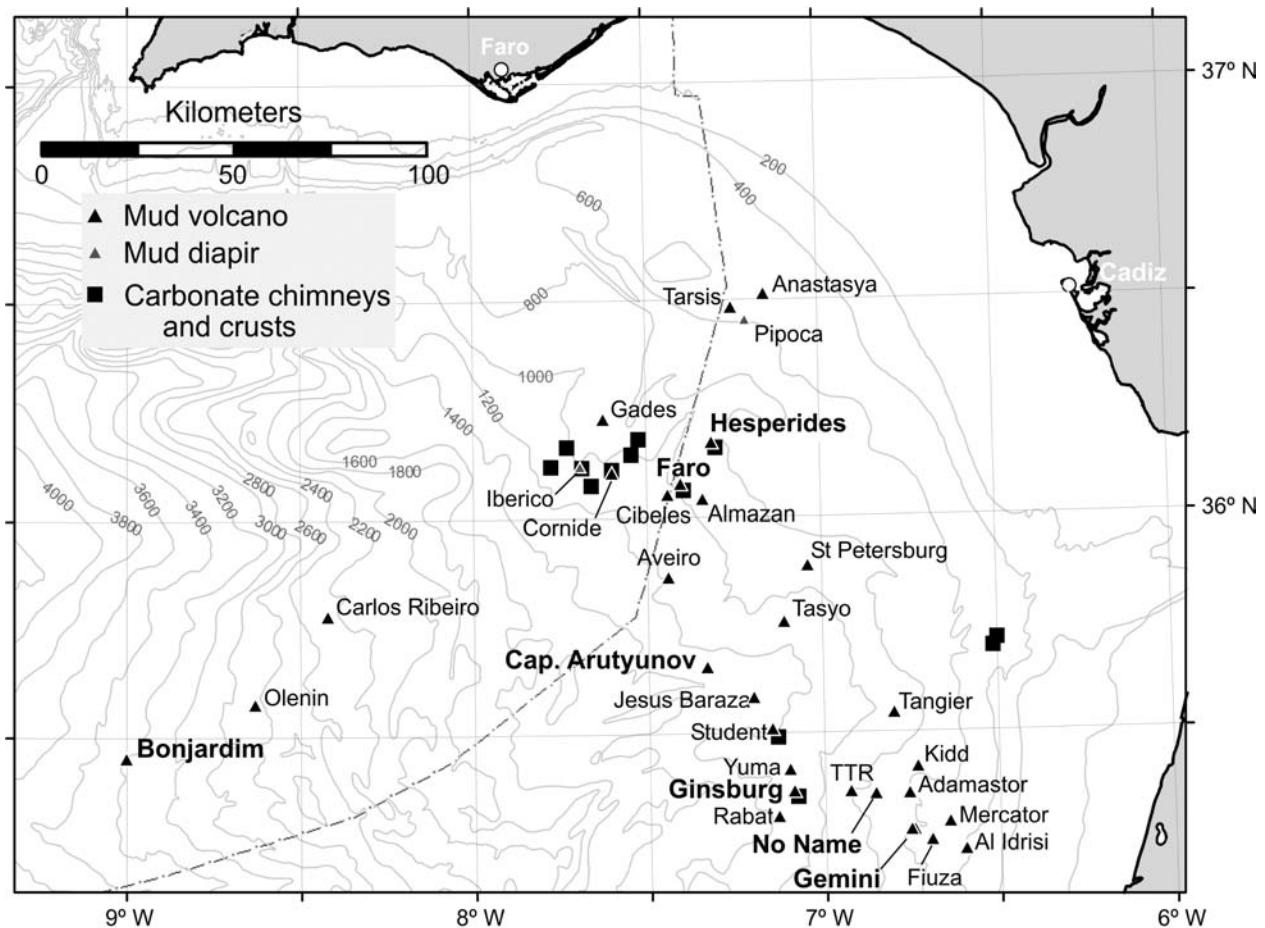


Figure 1. Map of the Gulf of Cadiz

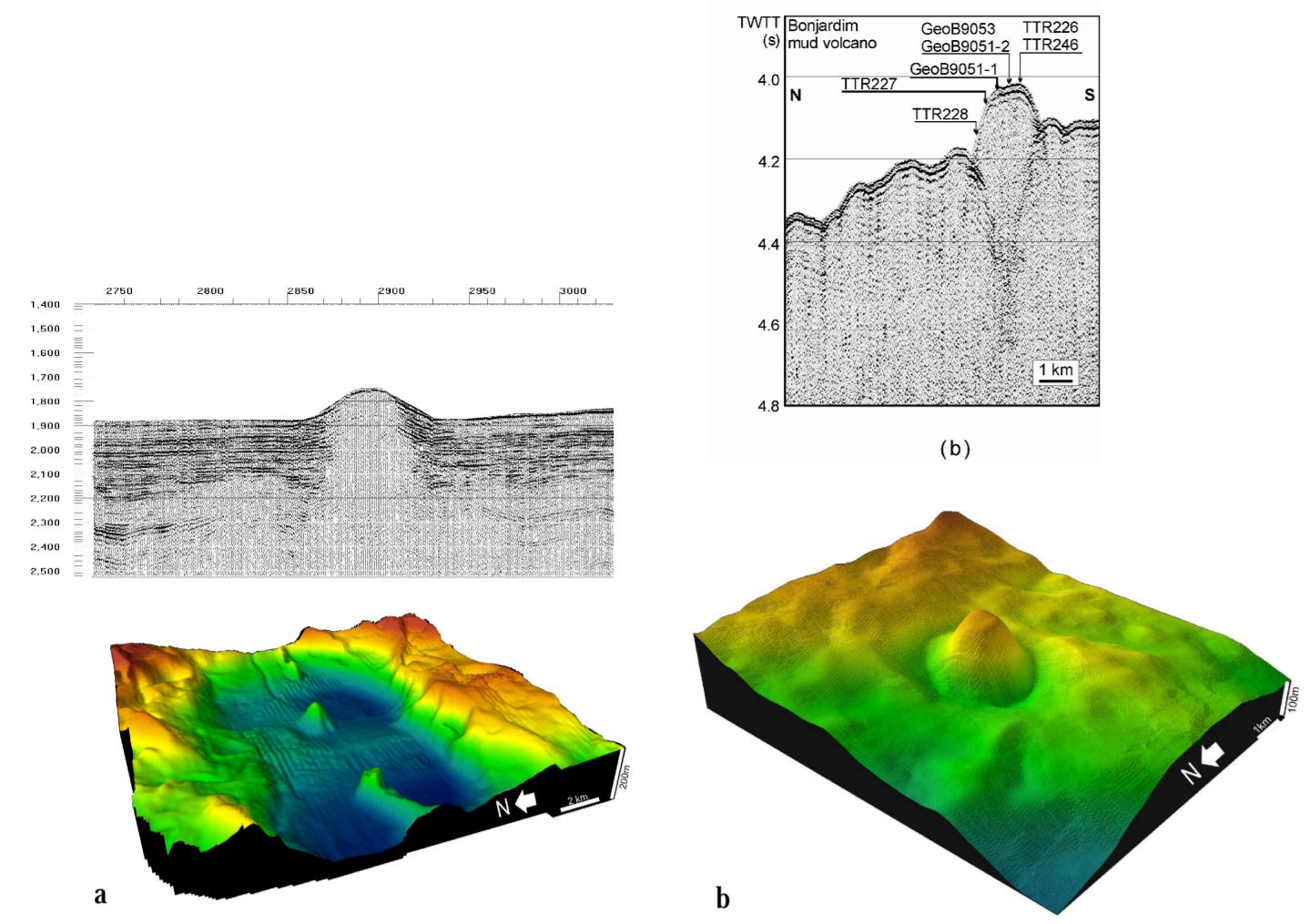


Figure 2. Seismic and bathymetric images of Captain Arutyunov MV (a) and Bonjardim MV (b). Seismic images modified after xx (a) and Pinhero et al. (2003) (b).

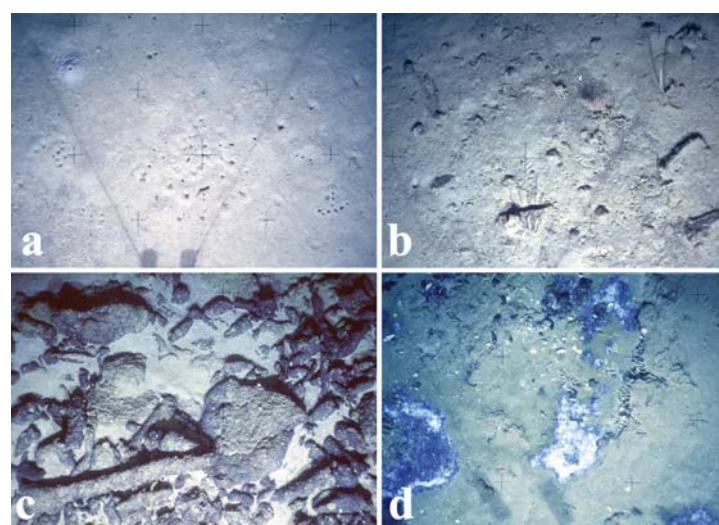


Figure 3. Sea floor images of Captain Arutyunov (a,b), Hesperides (c) and Faro MV (d).

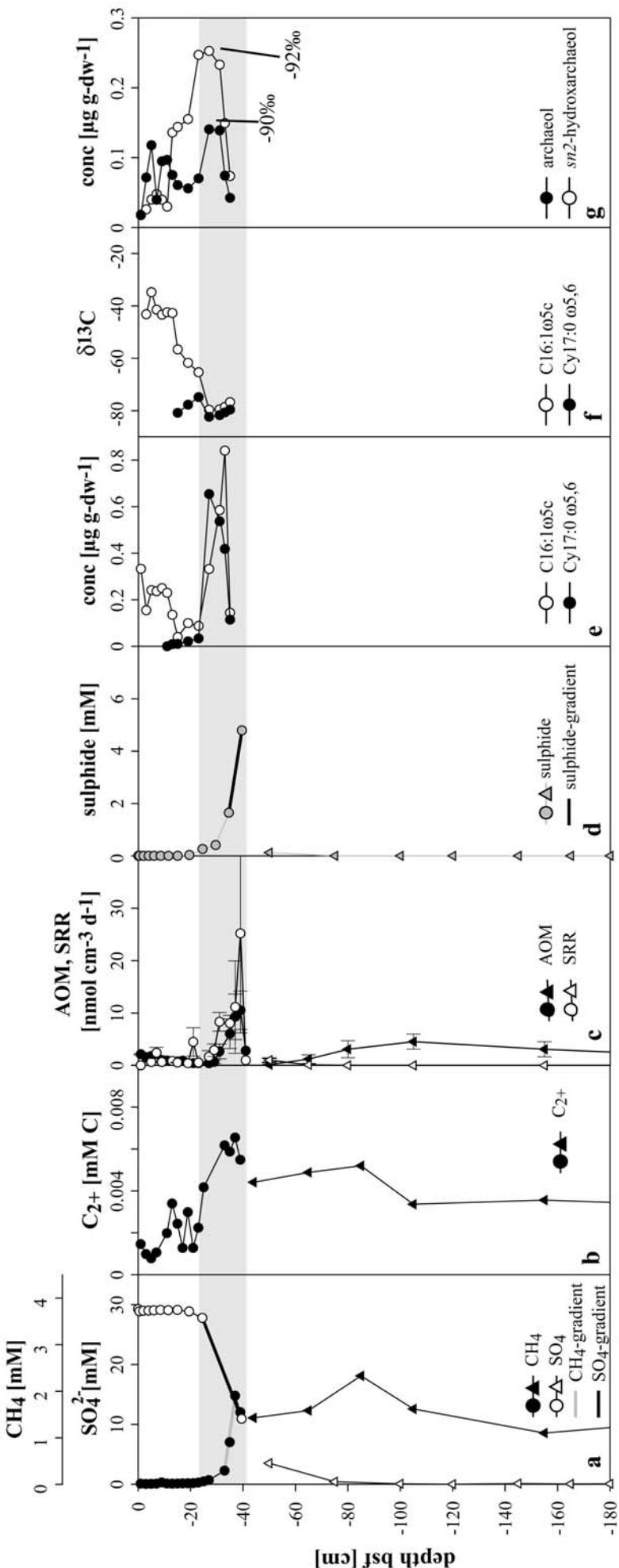


Figure 4. Geochemical gradients in sediments of Capt. Arutyunov MV. Circles denote multi-core and triangles gravity core samples.

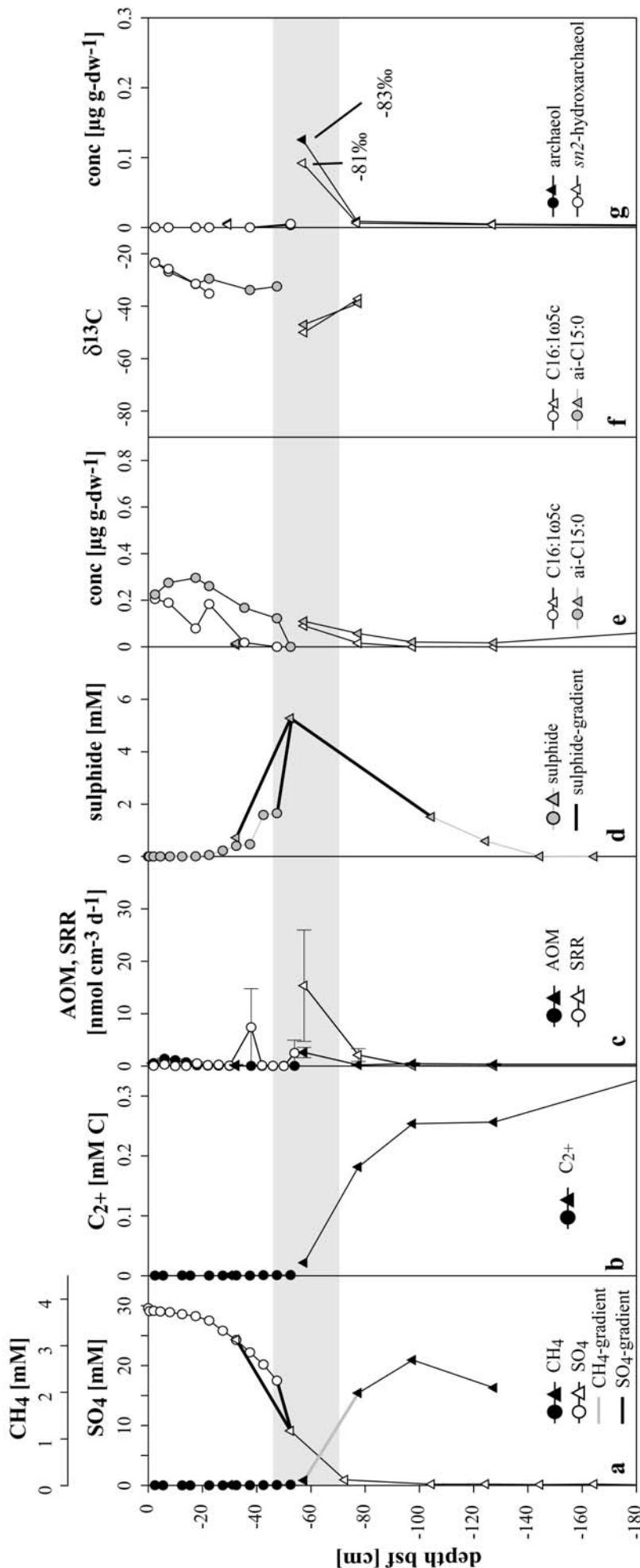


Figure 5. Geochemical gradients in sediments of Bonjardim MV. Circles denote multi-core and triangles gravity core samples.

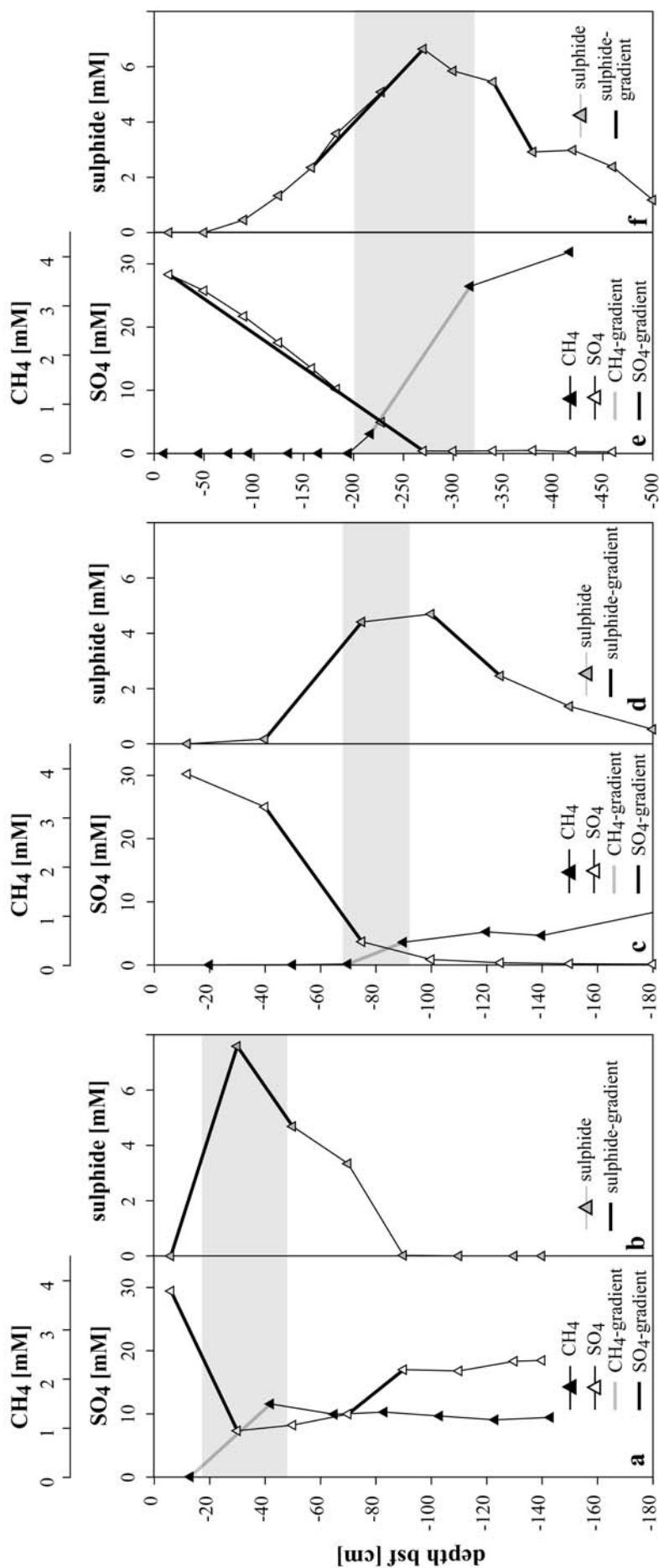


Figure 6. Geochemical gradients in sediments of Ginsburg (a, b), Gemini (c,d) and No Name MV (e, f)

Table 1. Station Data. Water depth = highest elevation. Lat, Long = sampling coordinate. V = video observations, CH4 = methane concentration measurements, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = sulphate concentration measurements, C<sub>2+</sub> = concentration measurements of higher hydrocarbons, F = diffusive methane and sulphate flux calculation, R, AOM and SR rate measurements, L = Lipid analyses, D = DNA analyses

Structure	Relief	Diameter	water depth	Device	Core/Grab	Lat. N	Long. W	Applied Methods
CAMV	80 m	2.0 km	1315 m	MUC	GeoB 9036-2	35° 39.72'	07° 19.98'	V, CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2+</sub> , H <sub>2</sub> S, F, R, L, D
				GC	GeoB 9041-1	35° 39.70'	07° 19.97'	CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2+</sub> , H <sub>2</sub> S
Bonjardim	100 m	1.0 km	3090 m	MUC	GeoB 9051-1	35° 27.72'	08° 59.98'	V, CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2+</sub> , H <sub>2</sub> S, R, L
				GC	GeoB 9051-2	35° 27.61'	09° 00.03'	CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2+</sub> , H <sub>2</sub> S, F, R, L
Ginsburg	150 m	4.0 km	910 m	GC	GeoB 9061-1	35° 22.42'	07° 05.29'	V, CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, F
Gemini	200 m	4.9 km	435 m	GC	GeoB 9067-1	35° 16.92'	06° 45.47'	CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, F
No Name			600 m	GC	GeoB 9063-1	35° 21.99'	06° 51.92'	CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, F
Hesperides	160 m	3.0 km	690 m	Grab	GeoB 9023-1	36° 10.73'	07° 18.39'	V, L
Faro	190 m	2.6 km	810 m	Grab	GeoB 9029-3	36° 05.68'	07° 24.12'	V, L

Table 2. Diffusive Fluxes, AOM and SR rates. \* and ‡ denote gradients and total sulphate fluxes determined from cross linking multi-and gravity cores. gradients in () indicate upward diffusing sulphate and downward diffusing sulphide, respectively.

Structure	Core GeoB	Porosity [%]	conc. gradient [ $\mu\text{mol cm}^{-4}$ ]			diffusive fluxes [mmol $\text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ]			microbial turnover [mmol $\text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ]	
			CH <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulphide	CH <sub>4</sub>	$\Sigma$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\Sigma$ sulphide	AOM	SRR
Capt. Arutyunov	9036-2	56	0.40	-1.12	0.63	407	708	702	383	577
Bonjardim	9051-2	58	0.09	-0.76,-1.67*	0.23,0.73*(-0.07)	76	388,867‡	299,795‡	36	690
Ginsburg	9061-1	60	0.05	-0.92 (0.35)	0.32 (-0.15)	55	852	565		
Gemini	9067-1	56	0.02	-0.61	0.12 (-0.09)	21	388	272		
No Name	9063-1	57	0.03	-0.11	0.04 (-0.06)	29	74	108		

Table 3. Biomarker Data

	Sediment		Carbonate		
	Captain Arutyunov	Bonjardim	Hesperides	Faro	
bacterial fatty acids	C14:0	1.3 (-75)	2.0 (-37)	1.1 (-31)	2.3 (-93)
	i-C15:0	1.0 (-71)	1.0 (-42)	1.0 (-39)	1.0 (-99)
	ai-C15:0	1.3 (-73)	8.4 (-47)	1.5 (-43)	1.9 (-95)
	C15:0	0.6 (-73)	1.4 (nd)	0.3 (-45)	0.4 (-96)
	i-C16:0	0.2 (-73)	nd	0.2 (nd)	0.2 (-87)
	C16:1ω9	0.7 (-65)	nd	nd	0.1 (-92)
	C16:1ω7	0.8 (-67)	14.6 (-34)	0.6 (-27)	1.8 (-93)
	C16:1ω5	7.7 (-80)	8.4 (-49)	0.1 (-41)	0.7 (-96)
	C16:0	2.4 (-67)	7.8 (-21)	4.8 (-27)	1.6 (-77)
	10 MeC16:0	0.3 (-67)	nd	nd	1.0 (-94)
	i-C17:0	0.3 (-69)	nd	0.3 (-32)	0.3 (-96)
	ai-C17:0	0.1 (nd)	1.1	0.5 (-38)	0.3 (-99)
	C17:1ω7	0.9 (-68)	1.9	0.5 (-31)	0.4 (-93)
	C17:1ω6	1.9 (-74)	nd	nd	0.1 (nd)
	cyC17:0ω5,6	7.1 (-82)	nd	nd	nd
	C17:0	nd	nd	0.2 (nd)	0.1 (nd)
	C18:1ω9	1.0 (-27)	6.4 (-27)	0.2 (nd)	0.3 (-77)
	C18:1ω7	0.9 (-31)	13.7 (-31)	0.4 (-37)	1.5 (-84)
	C18:0	0.2 (-25)	3.5 (-25)	1.8 (-28)	0.4 (-67)
archaeal lipids	Archaeol	1.0 (-90)	1.0 (-81)	1.0 (-97)	1.0 (-114)
	sn2-hydroxyarchaeol	1.7 (-92)	0.7 (-83)	tr	0.2 (-111)
	Crocetane / Phytane			0.5 (-47)	3.3 (-110)
	PMI:0			1.0 (-87)	1.0 (-111)
	ΣPMI:1			0.3 (nd)	4.6 (-113)
	ΣPMI:2			nd	8.3 (-113)
	ΣPMI:3			nd	0.3 (-101)
bacterial fatty acids	i-C15:0	0.08	0.01	0.1	8.7
	ai-C15:0	0.1	0.09	0.15	16.77
	C16:1ω5	0.6	0.09	0.01	6.05
	C17:1ω6	0.14	nd	n d	0.5
	cyC17:0ω5,6	0.56	nd	n d	nd
archaeal lipids	Archaeol	0.14	0.4	2.39	41.58
	sn2-hydroxyarchaeol	0.23	0.3	0.02	8.31
	Crocetane / Phytane			0.23	4.59
	PMI:0			0.44	1.4
putative origin	ANME2 Seep SRB1	ANME1 Seep SRB1 & ANME2 Seep SRB1	ANME1 Seep SRB1 (?)	ANME1 Seep SRB1 & ANME2 Seep SRB1	

Table 4. Clone Library in sediments at the SMT of Capt. Arutyunov MV

Phylogenetic group		Clones	representative clone	next relative	sequence similarity
Archaea		39			
Euryarchaeota	ANME 2a	23	CAMV300A948 (DQ004662)	Uncultured cold seep archaeal clone BS-K-H6 (AJ578128)	99%
	ANME 2c	1	CAMV301A975 (DQ004668)	Uncultured hydrocarbon seep archaeal clone C1_R019 (AF419638)	99%
	ANME 1	7	CAMV300A952 (DQ004664)	Uncultured hydrocarbon seep archaeal clone HydCal61 (AJ578089)	99%
	Marine Benthic Group D	1	CAMV300A963 (DQ004667)	Uncultured hydrothermal vent archaeal clone pMC2A203 (AB019737)	98%
	Marine Benthic Group D	1	CAMV300A951 (DQ004663)	Uncultured contaminated aquifer archaeal clone WCHD3-02 (AF050616)	90%
	Uncalssified Archaea	3	CAMV301A993 (DQ004661)	Uncultured hydrothermal vent archaeal clone NT07-CAT-A24 (AB111475)	80%
	Unclassified Archaea	1	CAMV301A980 (DQ004669)	Uncultured hydrothermal vent archaeal clone VC2.1 Arc6 (AF068817)	87%
Crenarchaeota	Marine Benthic Group B	1	CAMV300A958 (DQ004665)	Uncultured archaeal clone BS-K-D4 (AJ578124)	99%
	Unclassivied Archaea	1	CAMV300A960 (DQ004666)	Uncultured cold seep archaeal clone BS-SR-H5 (AJ578148)	98%
Bacteria		47			
δ Proteobacteria	Seep SRB 1	38	CAMV300B922 (DQ004675)	Uncultured hydrocarbon seep bacterial clone Hyd89-04 (AJ535240)	99%
	Seep SRB 1	1	CAMV301B937 (DQ004679)	Uncultured Echinocardium cordatum hindgut bacterial clone Del 7 (AY845643)	96%
	Desulfobulbaceae	1	CAMV300B921 (DQ004674)	Uncultured hydrocarbon seep bacterial clone Hyd89-51 (AJ535252)	99%
γ Proteobacteria	Stenotrophomonas	1	CAMV301B944 (DQ004671)	Stenotrophomonas maltophilia (AB008509)	99%
Clostridia	Clostridiaceae	1	CAMV300B923 (DQ004676)	Uncultured hydrocarbon seep bacterial clone GCA025 (AF154106)	98%
	Thermoanaerobacteriaceae	1	CAMV300B902 (DQ004670)	Uncultured bacterial clone DR9IPCB16SCT8 (AY604055)	98%
Spirochaetes	Spirochaeta	1	CAMV301B941 (DQ004680)	Uncultured Spirochaeta sp. (AF424377)	96%
	Spirochaeta	1	CAMV300B915 (DQ004672)	Uncultured spirochete clone IE052 (AY605138)	96%
	Unclassified bacteria	1	CAMV300B916 (DQ004673)	Uncultured hydrocarbon seep bacterial clone Hyd24-12 (AJ535232)	97%
	Unclassified bacteria	1	CAMV301B934 (DQ004678)	Uncultured hydrocarbon seep bacterial clone 1B-41 (AY592596)	93%