

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

Scuola di Dottorato "Archimede" in Scienze, Comunicazione e Tecnologie



CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZA DELLA TERRA -XXIV CICLO-

Settore Scientifico Disciplinare GEO/01 "Paleontologia e Paleoecologia"

Tesi di Dottorato

**SIGNIFICATO GEOMICROBIOLOGICO DEI MUD MOUND PALEOZOICI DEL
SAHARA MAROCCHINO: UN APPROCCIO METODOLOGICO APPLICABILE
ALLA EXOBIOLOGIA**

RELATORE

Prof. Franco Russo

DOTTORANDO

Fabio Demasi

CORRELATORI

Prof. Joachim Reitner

Dott. Adriano Guido

COORDINATORE

Prof. Franco Russo

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

Scuola di Dottorato "Archimede" in Scienze, Comunicazione e Tecnologie



CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZA DELLA TERRA -XXIV CICLO-

Settore Scientifico Disciplinare GEO/01 "Paleontologia e Paleoecologia"

Tesi di Dottorato

**SIGNIFICATO GEOMICROBIOLOGICO DEI MUD MOUND PALEOZOICI DEL
SAHARA MAROCCHINO: UN APPROCCIO METODOLOGICO APPLICABILE
ALLA EXOBIOLOGIA**

RELATORE

Prof. Franco Russo

CORRELATORI

Prof. Joachim Reitner

Dott. Adriano Guido

DOTTORANDO

Fabio Demasi

COORDINATORE

Prof. Franco Russo

INDICE

INTRODUZIONE	1
1. ORIGINE ED EVOLUZIONE DEI MUD MOUND CARBONATICI	4
1.1. Definizione	4
1.2. Evoluzione del concetto di mud mound	4
1.3. Caratteristiche generali	4
1.4. Processi evolutivi coinvolti nella formazione dei mud mound	5
<i>I Tipi di micrite</i>	6
<i>Fattori di controllo</i>	6
<i>Processi microbici</i>	6
<i>Origine combinata dei mud mound carbonatici</i>	7
1.5. Biota	7
1.6. Cavità dei mud mound: le <i>stromatactis</i>	8
1.7. Tipi di mud mound attraverso il record del fanerozoico	9
1.8. Classificazione strutturale dei mud mound	11
1.9. Differenze tra reef e mud mound	14
<i>I reef ed i loro stadi evolutivi</i>	15
<i>Gli organismi costruttori dei reef nei vari periodi geologici</i>	16
<i>Categorie funzionali dei costruttori nei reef</i>	16
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO	24
2.1. Lineamenti dell'assetto geologico strutturale del Marocco	24
2.2. Evoluzione tettono-stratigrafica dell'Anti-Atlas orientale	25
2.3. I mud mound devoniani del Tafilalt e del Mader	28
2.4. Evoluzione e stratigrafia del Devoniano dell'area di Hamar Laghdad	31
3. ARCHITETTURA, STRATIGRAFIA E FACIES DEI KESS-KESS MOUND E DELL'HOLLARD MOUND	37
3.1. I mud mound Kess-Kess (Emisiano)	37
<i>Architettura</i>	38
<i>Stratigrafia</i>	41
<i>Calcari a crinoidi</i>	41
<i>Strati di transizione</i>	41
<i>Le facies di mound e intermound</i>	41

<i>I Dicchi Nettuniani</i>	43
<i>Le stromatactis</i>	44
<i>Controllo tettonico nella distribuzione dei mud mound</i>	47
3.2. Il mud mound Hollard (Eifeliano-Givetiano)	49
<i>Architettura</i>	49
<i>Stratigrafia e Facies</i>	50
3.3. Precedenti studi e principali modelli genetici proposti per i mud mound Kess-Kess	51
<i>Brachert et al. (1992)</i>	51
<i>Belka 1995</i>	52
<i>Belka 1998</i>	52
<i>Mounji et al. (1998)</i>	54
3.4. I mud mound Kess-Kess campionati	55
<i>Mound n°36</i>	55
<i>Mound n°27</i>	56
<i>Mound n°11</i>	58
<i>Facies di Intermound</i>	59
4. I COLD SEEP E GLI HYDROTHERMAL VENT	60
4.1. Introduzione	60
4.2. I cold seep	62
<i>Distribuzione</i>	62
<i>Caratteristiche</i>	63
<i>Percorsi e migrazioni dei fluidi</i>	64
<i>Chimica del fluidi</i>	65
<i>Natura ed origine del metano</i>	65
<i>Identificazione dell'origine del metano</i>	66
<i>Ossidazione anaerobica del metano (AOM)</i>	68
<i>Riduzione dei solfati</i>	70
<i>Ossidazione aerobica del metano</i>	70
<i>Precipitazione dei minerali autigeni nei cold seep</i>	70
<i>Ecosistema dei cold seep - la chemiosintesi</i>	70
<i>Riconoscimento e caratteristiche dei cold seep fossili</i>	72
<i>Evoluzione dei cold seep nel tempo</i>	73
4.3. Gli hydrothermal vent	74
<i>Genesi degli hydrothermal vent</i>	74
<i>Geochemica degli hydrothermal vent</i>	75
<i>Geobiologia ed evoluzione nel tempo geologico degli hydrothermal vent</i>	75
<i>Classificazione degli hydrothermal vent: i black smoker e le white smoker</i>	76

5. I PROCESSI DELLA PRECIPITAZIONE CARBONATICA	78
5.1. Mediazione microbica nella genesi carbonatica	78
5.2. La biomineralizzazione	78
5.3. Definizione di biominerale, organominerale e microbialite	80
5.4. Genesi dei carbonati dal punto di vista microbiogeologico	83
5.5. Le vie metaboliche della formazione del carbonato di calcio	84
<i>Percorsi autotrofi</i>	84
<i>Percorsi eterotrofi</i>	84
<i>Precipitazione passiva</i>	84
<i>Precipitazione attiva</i>	86
5.6. Relazioni tra batteri, minerali e condizioni ambientali: esperimenti <i>in situ</i> con l'eutrofizzazione	86
5.7. Produttività batterica eterotrofica e implicazioni geologiche	87
6. I BIOMARKER E LA MATERIA ORGANICA SEDIMENTARIA	89
6.1. Origine e processi di accumulo della materia organica	89
<i>Preservazione della Materia organica sedimentaria</i>	90
<i>Tipi di kerogene</i>	91
<i>Evoluzione diagenetica della materia organica</i>	93
6.2. I biomarker	94
<i>Biochimica dei biomarkers</i>	95
<i>Applicazioni dei Biomarker</i>	96
<i>Evoluzione storica dello studio sui biomarker</i>	96
<i>Interpretazione biologica dei biomarkers</i>	98
6.3. Biomarkers analizzati nel presente lavoro	99
<i>Acidi grassi</i>	99
<i>Alcani</i>	101
7. MATERIALI E METODI	102
7.1. Osservazione in microscopia ottica ed elettronica	102
7.2. Analisi isotopiche	102
7.3. Analisi in spettroscopia InfraRosso (FT-IR)	102
7.4. Analisi in Gas cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS)	102
<i>Preparazione dei campioni</i>	102
<i>Condizioni analitiche</i>	104

8. RISULTATI ED INTERPRETAZIONI	105
8.1. Caratterizzazione delle microfacies in microscopia ottica ed elettronica, e microanalisi EDS	105
8.2. Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno	117
8.3. Caratterizzazione preliminare della materia organica in FT-IR	119
<i>KK Intermound 2 (microfacies stromatolitica)</i>	120
<i>KK 27-1 (microfacies micritica)</i>	121
<i>Hos 97 (microfacies micritica)</i>	122
8.4. Analisi dei biomarkers in GC-MS	127
<i>Frazione degli idrocarburi alifatici</i>	127
<i>Frazione degli acidi grassi</i>	129
CONCLUSIONI	131
BIBLIOGRAFIA	135

INTRODUZIONE

I mud mound carbonatici sono costruzioni biosedimentarie dominate da micrite biogenica e subordinatamente detritica, con percentuali che presentano ampi margini di variabilità.

I biocostruttori, presenti in percentuali variabili, non producono mai un framework scheletrico primario. I resti scheletrici sono distribuiti in modo discontinuo e disomogeneo nella matrice micritica. La genesi e i meccanismi di crescita dei mound non sono ancora chiari, è tuttavia accertato che queste strutture ospitano frequentemente comunità microbiche bentoniche atte a favorire la precipitazione della micrite.

I mud mound hanno un'ampia diffusione spazio-temporale, con un intervallo che va dal Proterozoico all'attuale. Si sono sviluppati sia in ambienti bacinali profondi sia in piattaforme superficiali. Considerata la loro stretta connessione con la biosfera si possono considerare come la testimonianza diretta dell'evoluzione microbica sulla Terra (Riding, 2002).

Nonostante siano stati oggetto di numerosi studi, i mud mound rimangono enigmatici sotto vari aspetti, soprattutto per ciò che riguarda le cause della loro crescita e delle geometrie deposizionali. In particolare i mud mound della formazione Kess-Kess rappresentano strutture chiave per la comprensione dei meccanismi metabolici che possono aver indotto la precipitazione di carbonato di calcio anche in ambienti estremi. Queste peculiari strutture a forma conica prendono il nome dal tradizionale recipiente a forma di cono rovesciato usato per cucinare il piatto nazionale del Marocco, il *cuscus*.

Tali biocostruzioni carbonatiche affiorano nell'area di Hamar Laghdad, 15 Km a Sud Est della città di Erfoud, nell'Anti-Atlas orientale del Marocco meridionale. Nell'area di Hamar Laghdad, al top di un rilievo vulcanico, affiorano due generazioni di mud mound, i Kess-Kess mound di età Devoniano inferiore e l'Hollard mound di età Devoniano medio. Nella parte centrale e orientale di questo rilievo sono stati individuati 48 Kess-Kess mound, differenti in dimensione e forma, che ricoprono un'area relativamente ristretta di 0,5 per 3,5 Km.

Il corpo vulcanico, dello spessore di circa 100 m, è stato messo in posto durante il Devoniano Inferiore (Lockoviano superiore e Pragiano inferiore). Esso è stato colonizzato da crinoidi durante il Pragiano e l'Emsiano inferiore (Zlichoviano), i cui resti costituiscono potenti strati di calcari a crinoidi che in alcuni punti raggiunge uno spessore di 180 m (Brachert *et al.*, 1992).

Durante l'Emsiano i calcari micritici delle facies di mound e intermound si svilupparono sopra i calcari a crinoidi e nel tardo Emisiano (Delajano) alcuni mound furono ricoperti da una successione marnosa dello spessore di circa 30 metri, ricca in rugosa, tabulata, trilobiti, brachiopodi e cefalopodi.

Il clima arido e l'erosione differenziale ha liberato queste strutture dai sedimenti che li ricoprivano mostrandole nel loro aspetto originario. La quasi totale mancanza di vegetazione, dovuta alle particolari condizioni climatiche tipiche del margine del deserto del Sahara, ha reso ancora più straordinario lo spettacolo geologico. Sono in perfetta evidenza le superfici dei mound e gli strati sedimentari a loro correlati, offrendo una visione panoramica delle loro forme originarie e delle relazioni geometriche con i sedimenti ad essi associati. Molto raramente sono osservabili le strutture interne dei mound.

Varie interpretazioni sono state ipotizzate sulla genesi di queste "biocostruzioni". L'ori-

gine dei Kess-Kess mound fu attribuita a hydrothermal vents sottomarini (Belka, 1998; Mounji *et al.*, 1998; Joachimski *et al.*, 1999), mentre l'origine dell'Hollard mound fu attribuita a hydrocarbon seepage (Peckmann *et al.*, 1999). La scoperta di ecosistemi relativi a seep e vent in diversi ambienti geotettonici, associati a mound carbonatici autigenici, come quelli del Golfo di Cadice, ha permesso di reinterpretare queste biocostruzioni come il prodotto di una mediazione microbica chemiosintetica (Díaz-del-Río *et al.*, 2003; Magalhães *et al.*, 2004; Leòn *et al.*, 2006, 2007; Fernández-Puga *et al.*, 2007; Medialdea *et al.*, 2008). Esaustivi studi biostratigrafici, sedimentologici e paleontologici sui Kess-Kess mound sono stati fatti da Brachert *et al.* (1992); Peckmann *et al.* (2005); Aitken *et al.* (2002).

Brachert *et al.* (1992) hanno fornito una descrizione dettagliata dei Kess-Kess mound con lo studio integrato della loro morfologia, struttura, fauna e facies. Questi autori sostengono che i mud mound Kess-Kess non rientrano nel modello generale dei mud mound proposto da Wilson (1975) a causa della minore importanza delle attività di binding e baffling degli organismi nell'intrappolare la maggior parte del sedimento e per l'assenza della tipica sequenza di facies dei mound. In conclusione Brachert *et al.* (1992) affermarono che i mud mound marocchini erano controllati sia da fattori fisici (correnti di fondo, tempeste) che da fattori biologici (maggiore accumulo di materiale scheletrico nella zona dei mound a causa dell'incremento della crescita dei crinoidi dovuto ad un aumento dei nutrienti). Belka (1998), osservando la composizione isotopica del carbonio, ha ipotizzato che la precipitazione della micrite fosse avvenuta in ambiente marino ricco di fluidi idrotermali caratterizzati dalla presenza di metano. L'autore ha messo in evidenza valori del $\delta^{13}\text{C}$ fortemente negativi sia per i carbonati delle facies di mound (-16‰) sia per i dicchi nettuniani (-18‰). In base a tali valori egli sostiene che l'ossidazione batterica aerobica del metano rappresenta il principale metabolismo microbico coinvolto nei processi di carbonatogenesi dei mound. Il metano può derivare da due tipi di processi: biogenico, in cui il metano viene prodotto come conseguenza diretta dell'attività batterica nei sedimenti a grana fine ricchi in materia organica, e termogenico, generato ad alta temperatura e pressione e a profondità superiori a 1000 m (Floodgate & Judd, 1992). Le due origini del metano possono essere riconosciute per la loro diversa firma isotopica. Il metano termogenico può avere valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -35‰ e -50‰ PDB, mentre per il metano biogenico tali valori si posizionano tra -50‰ e -80‰ PDB (Claypool & Kaplan, 1974; Whiticar, 1999; Zhang *et al.*, 2002).

Mounji *et al.* (1998) ipotizzano un'origine abiogenica per i Kess-Kess mound valutando insufficienti i potenziali organismi costruttori e assente l'attività di biomineralizzazione correlata al metabolismo batterico. Essi sostengono che l'origine dei mound può essere correlata a vent idrotermali sul fondo del mare, e che la leggera asimmetria dei coni può essere dovuta a persistenti correnti unidirezionali durante i vent.

Tale modello idrotermale sarebbe compatibile con la loro architettura, l'ambiente, e la geochimica isotopica, ma solleva un problema fondamentale: chi ha prodotto i grandi volumi di fango carbonatico? La chiave per rispondere a questo quesito ed interpretare la genesi dei mud mound sta nel riconoscere e distinguere il contributo rispettivamente dell'automicrite o micrite biogenica e della micrite detritica o allomicrite alla biocostruzione di queste strutture. Le caratteristiche micromorfologiche permettono una prima distinzione tra i due tipi di micrite, infatti la natura biogenica della micrite autoctona può essere riconosciuta attraverso in presenza di micro tessiture come fini laminazioni o grumi a peloidali (Tsien, 1994; Reitner & Neuweiler, 1995; Russo *et al.*, 1997).

La prima fase per la caratterizzazione delle micriti autigene consiste nello studio della

materia organica ad essa associata. Segue l'identificazione dei percorsi metabolici che hanno indotto la precipitazione e litificazione sinsedimentaria del fango carbonatico. Lo studio dei Kess-Kess mound è stato sviluppato pertanto con la caratterizzazione della materia organica associata alle micriti e si è riusciti ad identificare alcuni possibili percorsi metabolici che hanno indotto la precipitazione dell'automicrite. In questa ricerca la geochimica isotopica è stata di poco aiuto, soprattutto per ciò che riguarda il carbonio poiché la composizione isotopica di questo elemento riflette inevitabilmente il mescolamento delle due sorgenti di carbonio, bicarbonato marino (di natura organica) e composti organici.

La ricerca è stata condotta attraverso le seguenti fasi:

- caratterizzazione dei carbonati con l'analisi delle microfacies in microscopia ottica ed elettronica (SEM) e la caratterizzazione degli elementi minori con la microanalisi (EDS);
- osservazioni in epifluorescenza UV per lo studio della distribuzione della materia organica fossile;
- analisi isotopiche nelle componenti carbonatiche (micriti, cementi, bioclasti) per tentare la caratterizzazione del fluido idrotermale;
- analisi preliminare della materia organica sedimentaria con la spettroscopia InfraRosso in Trasformata di Fourier (FT-IR) per valutare lo stato di maturità termica e la possibile l'origine;
- caratterizzazione biogeochimica dei biomarkers in Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS) per individuare i percorsi metabolici che indotto la precipitazione della micrite.

Le fasi della ricerca che ha riguardato le analisi isotopiche e dei biomarkers sono state eseguite presso il Centro di Geoscienze, in collaborazione con il gruppo di Geobiologia dell'Università di Göttingen, Germania, coordinato dal Prof. Joachim Reitner.

Lo studio della carbonatogenesi batterica in ambienti di vent/seep, come nel caso di studio, può fornire modelli utili alla comprensione dei processi biogeochimici che hanno operato in altri pianeti in ambienti estremi. È ragionevole assumere che sulla Terra primordiale esistessero tali ambienti, che, per molti aspetti, si possono considerare simili a quelli che sono esistiti in altri pianeti nei quali è plausibile che si siano sviluppate forme di vita analoghe (Westall, 2008). Le analisi delle proprietà biogeochimiche di tali comunità microbiche, che prosperano o prosperavano in questi peculiari ecosistemi, possono fornire dati utili ad individuare l'esistenza di una possibile vita extraterrestre (Toporsky *et al.*, 2003).

1. ORIGINE ED EVOLUZIONE DEI MUD MOUND CARBONATICI

1.1. Definizione

I mud mound sono costruzioni biosedimentarie, presenti in tutto il Fanerozoico, ma specialmente frequenti nel Paleozoico. Essi sono certamente poligenici e la loro importanza è legata al grande interesse scientifico che hanno suscitato. Essi infatti rappresentano un'eccellente opportunità per la comprensione delle interazioni tra microrganismi marini e comunità bentoniche nonmicrobiche e per la formulazione di modelli di produzione carbonatica marina, legata agli effetti metabolici dei microorganismi.

I mud mound sono costituiti principalmente da carbonati a grana fine (oltre il 50% del volume della roccia) Essi formano pertanto una roccia "matrice sostenuta", eterogenea e poligenica (stromatolitica, trombolitica, leiolitica, a fenestrate, laminata, ecc.). La matrice è costituita sia da allomicrite (input sedimentari) sia da automicrite (abiogenetica, biogenicamente indotta o controllata). I processi di genesi, i meccanismi di accrescimento e di produzione del carbonato di calcio nei mound sono numerosi e non sempre chiari, ma sono generalmente associati con l'attività di comunità microbiche bentoniche. La chiave per la comprensione della loro genesi sta nel distinguere nell'ambito della micrite, l'automicrite e dall'allomicrite.

In queste peculiari "biocostruzioni" i metazoi possono essere presenti, anche in proporzioni raguardevoli, ma mai costituiscono un'impalcatura primaria (primary framework).

1.2. Evoluzione del concetto di mud mound

I mud mound carbonatici sono stati segnalati dal Proterozoico ai tempi recenti, in acque marine di varia profondità, e rappresentano l'espressione storica della vita microbica sulla terra (Riding, 2002).

Il nucleo della biocostruzione siluriana della piattaforma di Wabash (Indiana, EEUU) è stato il primo deposito carbonatico descritto con il termine "mud mound carbonatico"; esso è stato definito un mound di calcisiltitico a crinoidi, briozoi, carapaci di ostracodi, e cavità tipo *stromatactis*, senza stromatoporoidi o coralli (Textoris, 1966).

Riding (1990) ha definito i mound micritici come "depositi carbonatici caratterizzati da un rilievo topografico e dominati da fango carbonatico (micrite e silt fine) con rare strutture antigrafitative (stromatolite, trombolite) e scheletri in *situ*".

Bosence & Bridges (1995) raffinarono la definizione di James & Bourque (1992) dei mud mound "formati da accumulo inorganico di fango con quantità variabile di fossili", definendo queste strutture come *buildup* carbonatici aventi rilievo topografico e costituite per lo più da fango carbonatico con tessitura micritica o peloidale.

Bridges *et al.* (1995), seguendo la definizione di Riding (1990), considerano i reef e i mud mound come biocostruzioni che "formano uno spettro continuo di *buildup*, da quelli con una struttura scheletrica chiaramente riconoscibile a quelli con poche evidenze del contributo organico".

1.3. Caratteristiche generali

I mud mound hanno forme molto variabili, da lenti appiattite, quasi tabulari, a morfologie coniche, ad alto rilievo. Essi si possono sviluppare come corpi isolati o come ammassi raggruppati. Essi che raramente raggiungono altezze superiori al centinaio di metri presentano fianchi sindeposizionali con un'inclinazione in genere compresa tra 10° a 50°.

Il più grande complesso di mud mound è il Waulsortian mudbank dell'Irlanda.

I cementi marini possono essere una componente importante ma i mud mound carbonatici sono, come suggerisce il loro nome, composti principalmente da fango carbonatico. Essi possono avere un'origine organica e/o inorganica (Fig. 1.1.) e sono considerati "biocostruzioni" con caratteristiche differenti dalle strutture recifali, che hanno una genesi soltanto organica. I mud mound carbonatici al contrario possono essere infatti formati esclusivamente da accumuli di sedimento detritico ed alloctono e pertanto senza alcun apporto biologico.

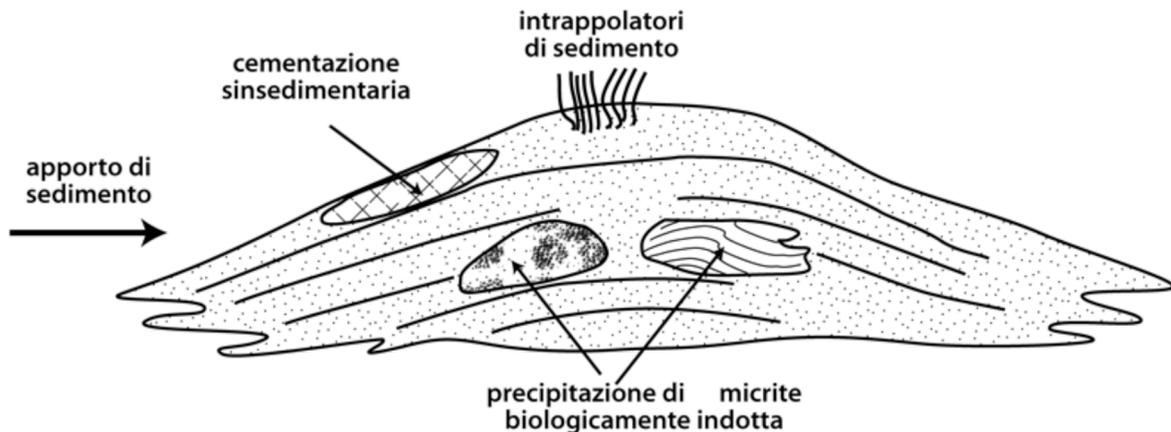


Fig. 1.1. Ricostruzione dei principali processi coinvolti nella formazione dei mud mound carbonatici: accumulo di sedimento detritico, intrappolamento dello stesso da parte di organismi scheletrici, produzione di micrite autoctona (automicrite) attraverso processi metabolici di microorganismi, cementazione sinsedimentaria dei sedimenti. Da Riding (2002), modificata.

I mud mound colonizzarono gli oceani dal Proterozoico in aree relativamente quiete, come bacini moderatamente profondi e afotici, pendii poco inclinati (rampe) delle piattaforme carbonatiche e lagune di retroscogliera.

In alcuni casi la macrofauna può costituire una parte importante della roccia, anche se non costituisce mai una impalcatura scheletrica. I mud mound sono invece composti principalmente da una componente a grana fine, che a seconda dell'abbondanza della componente secondaria sabbiosa, vengono chiamati, a secondo dello schema classificativo seguito, mudstones, wackestones, biomicrites, ecc..

In sezione assiale-longitudinale questi corpi presentano una successione di facies che si ripete e consiste in:

- un mudstone-wackestone bioclastico basale, senza la presenza di organismi leganti o intrappolanti;
- un nucleo prevalentemente micritico, che costituisce la parte assiale del mound ed è spesso brecciato;
- un sottile cappello costituito da strati lamellari, a volte emisferici, o da calcareniti ben sciacquate che chiudono il mound.

1.4. Processi evolutivi coinvolti nella formazione dei mud mound

Nello studio delle biocostruzioni carbonatiche i mud mound rappresentano le strutture più enigmatiche. Una delle principali caratteristiche dei corpi biocostruiti è rappresentata dalla loro formazione *in situ* mediante organismi sessili (Riding, 2002). In questo ambito è fondamentale la distinzione tra sedimento trasportato e quello autoctono. Alcune volte

tale distinzione può non essere facile come nel caso del sedimento trasportato e successivamente intrappolato da organismi sessili: l'insieme sedimento-organismo può essere interpretato come una realtà in *situ* e come tale elemento di una biocostruzione. La difficoltà nel distinguere elementi trasportati ed in *situ* si complica quando intervengono simultaneamente fenomeni di importazione, intrappolamento e produzione di sedimento e/o bioclasti. È necessario in questo caso fare un bilancio e verificare qual è la dominante. Nel caso in cui domini la componente "produzione in *situ*" si tratta di una biocostruzione, al contrario se è maggioritaria la componente "trasportata".

I Tipi di micrite

La micrite è costituita dalla cementazione di fanghi carbonatici, le cui particelle appartengono alla categoria del limo (fino a 62 μm). La micrite, a seconda che presenti una tessitura omogenea o a grumi (cioè a peloidi più o meno organizzati in gruppi) può essere definita micrite afanítica e/o peloidale. Queste due tessiture si possono presentare o in unità separate, oppure possono rappresentare gli estremi di una transizione graduale. Le micriti in generale tendono a subire una diagenesi aggradante che tende ad accrescere la taglia dei grani fino a raggiungere dimensioni di qualche decina di microns. Una terza tessitura, tipica di micriti accresciute in *situ*, è costituita da sottili lamine millimetriche o sub millimetriche, più o meno ondulate e sovrapposte le une alle altre. Tale tessitura viene chiamata lamine stromatolitiche o microbialitiche a livello di microscala e stromatoliti alla mesoscala.

Le micriti detritiche cioè gli originali fanghi carbonatici trasportati vengono spesso definiti allomicriti. Spesso esse possono essere stabilizzate attraverso meccanismi di baffling o binding e successiva cementazione. I fanghi carbonatici prodotti in *situ* sono chiamati automicriti. Essi sono formati generalmente attraverso meccanismi biogenici, e a seconda dell'intensità del controllo biologico vengono detti biologicamente indotti o biologicamente controllati

Fattori di controllo

La posizione di alcuni mud mound è stata collegata ad ambienti di cold seeps o hydrothermal vents, con topografia generalmente irregolare. Queste aree sottomarine sono arricchite di nutrienti trascinati dai fluidi che risalgono dal fondo. La maggior parte di questi build-up si sviluppano a profondità afotiche (oltre 200 m), tuttavia alcuni sono colonizzati nella zona fotica. I tassi di crescita di queste strutture sono estremamente variabili.

La produzione di fango carbonatico è generalmente correlabile all'abbondanza di biota. L'insieme di questi processi è ampiamente discusso nel capitolo 4.

Processi microbici

Nella genesi dei mud mound l'attività microbica fornisce un contributo fondamentale (Maurin *et al.*, 1981; Monty *et al.*, 1982; Lees & Miller, 1985). I diversi meccanismi microbici, che coinvolgono la stabilizzazione, litificazione o precipitazione della micrite, sono difficili da distinguere. Differenti caratteristiche confermano il coinvolgimento microbico nella formazione dei mud mound carbonatici: la taglia delle particelle, che generalmente è nell'ordine dei micron (Riding, 2000), la presenza di strutture fenestrali (Pratt, 1995), filamenti e rivestimenti di micrite afanítica (Lees & Miller, 1995) diverse varietà di strutture sparitiche e micritiche, infine sono stati riconosciuti anche microfossili interpretati come microbi (Monty, 1995). L'attività microbica è stata considerata importante per la formazione e stabilizzazione dei fianchi inclinati di alcune costruzioni carbonatiche del Triassico

medio (Blendinger, 1994) e Permiano (Blendinger *et al.*, 1997). Inoltre, Bourque & Boulvain (1993) evidenziarono come l'attività microbica può aver influenzato la cementazione precoce dei mud mound carbonatici del Paleozoico medio-superiore. La micrite che costituisce i mud mound devoniani dell'Algeria è stata interpretata come una produzione da precipitazione indotta *in situ* da cianobatteri (Wendt *et al.*, 1997).

La difficoltà nel distinguere l'origine della micrite è il problema centrale nei mud mound carbonatici fossili per i quali la provenienza microbica è spesso considerata di primaria importanza.

Origine combinata dei mud mound carbonatici

Nella formazione dei mud mound, oltre all'attività microbica un contributo significativo nel loro sviluppo può derivare dall'attività di macrofossili come ad esempio le spugne. Tuttavia, nella genesi dei mound è probabile che una vasta gamma di processi, organici e inorganici, interagiscano tra di loro. I mud mound possono derivare da combinazioni di sedimenti alloctoni (trasporto idrodinamico), frammenti di scheletri prodotti *in situ*, precipitazione microbica e cementazione precoce che stabilizza e rinforza l'accumulo. A volte la diagenesi rende difficilmente riconoscibili tali processi.

1.5. Biota

Generalmente, i biota che caratterizzano i mud mound erano principalmente dominati da associazioni di eterozoi. Principalmente dominano gli invertebrati, quali macrofossili sospensiveri come pelmatozoi, briozoi, e spugne silicee e calcaree. Sporadicamente sono presenti: brachiopodi, molluschi e artropodi; mentre i coralli solitari e coloniali, e le alghe calcaree sono meno comuni. Anche se nella maggior parte dei casi i soli bioclasti sono scarsi (Bridges & Chapman, 1988) per aver esercitato un controllo diretto nello sviluppo dei mud mound. Un contributo fondamentale nella formazione di queste biocostruzioni deriva dall'attività microbica. Nei mud mound, si esclude l'evidenza di un prevalente fabric microbialitico (stromatolitico, trombolitico ecc.), il principale segnale dell'attività microbica è presente nell'automicrite. Altre testimonianze dirette sono i microbi calcificati (forme come: *Girvanella*, *Renalcis*, *Epiphyton*, *Bacinella*, *Rivularia*, ecc.), dove la maggior parte di loro sono stati interpretati come fossili di cianobatteri. Altre evidenze sono la presenza di un microfabric ricco di filamenti non identificati, e peloidi. L'associazione di spugne e batteri ha anche giocato un ruolo importante nella formazione e nello sviluppo nei primi stadi evolutivi di molti mud mound (cementazione precoce dei tessuti di spugne è in relazione con l'attività di batteri simbiotici così come la produzione di organomicrite attraverso la decomposizione dei loro tessuti).

Gli organismi che hanno contribuito a formare i mound sono diversi nei vari periodi geologici: archeociatidi nel Cambriano inferiore, spugne e alghe nell'Ordoviciano medio-superiore, nel Siluriano e nel Carbonifero inferiore, alghe nel Carbonifero superiore e nel Permiano inferiore, grandi coralli dendritico-fascicolati nel Triassico superiore, spugne litistiti nel Giurassico superiore, rudiste nel Cretaceo.

Questo dimostra che i fossili nei mound variano notevolmente nel tempo e nello spazio, proprio come fanno nei reef. La difficoltà nello stabilire il grado di coinvolgimento di organismi (che si estende a molte altre strutture) è di fondamentale importanza nella problematica dei mud mound carbonatici.

1.6. Cavità dei mud mound: le *stromatactis*

I mud mound sono caratterizzati dalla presenza di diverse tipologie di cavità (*stromatactis*, zebra, cavità irregolari, e strutture a forma piatta). Probabilmente, le più famose sono le *stromatactis* a base piatta e tetti irregolari. Attualmente le *stromatactis* sono definite come delle lenti di calcite spatica preservate in un mudstone, generalmente non stratificato e contenente organismi e bioclasti sparsi. Esse possono avere una distribuzione reticolata o laminare, un tetto irregolare e/o digitato, e una base relativamente piana o leggermente ondulata. Le *stromatactis* sono abbondanti soprattutto nei mud mound paleozoici, e sono riempite sia da cementi marini fibrosi centripeti, sia da allomicriti e automicriti. La genesi delle *stromatactis* è stata ampiamente dibattuta, e oggi rimane ancora controversa. Originariamente esse erano considerate come degli organismi (stromatoporoidi, briozoi, tracce di organismi costruttori); mentre secondo Bourque & Boulvain (1993), le spugne sono state le principali comunità costruttori di mound di acqua bassa tra il Cambriano e il Devoniano, ma sono state ampiamente trascurate a causa della loro scarsa conservazione. Questi autori interpretarono le *stromatactis* come un "corpo sparitico derivato dalla cementazione marina precoce di una cavità reticolare creata da decomposizione di spugne ricche di spicole" (Monty, 1995). Altri autori (de Dorlodot 1911; Heckel, 1972; Bathurst, 1980, 1982; Pratt, 1981, 1982; Wallace, 1987) suggerirono che le *stromatactis* non erano scheletriche ma cavità riempite da sparite. Sebbene l'origine delle *stromatactis* continua ad essere incerta, attualmente la genesi biotica è considerata quella primaria (Wood, 1999).

Anche nei *buildup* triassici alpini sono presenti strutture simili alle *stromatactis*, chiamate, già nel secolo scorso, evinosponge perché ritenute degli organismi.

Per spiegare l'origine delle *stromatactis*, sono state formulate diverse ipotesi, che possono essere raggruppate in due teorie principali: teoria organica (fossili ricristallizzati, relazione con organismi in decomposizione, tane, ecc) e teoria inorganica (dissoluzione, crollo, erosione interna tra croste sottomarine o bioclasti, disidratazione e compattazione dei fanghi, ricristallizzazione, allargamento delle cavità preesistenti, presenza di gas idrati, ecc.).

La teoria organica, prevede due modelli: il modello del tappeto criptoalgale/microbico e il modello delle spugne. Il modello del tappeto microbico è stato inizialmente proposto da Pratt (1982) per spiegare l'accrescimento dei mud mound e il fabric finale osservato. Il fabric e le cavità risultanti sono il risultato della combinazione di tre variabili:

1. la distribuzione del tappeto microbico;
2. il tasso di sedimenti sul tappeto;
3. il grado di vagliatura.

La distribuzione del tappeto microbico può essere lateralmente continuo o concentrato in zone, producendo un fabric rispettivamente laminare o reticolare. In questo caso le cavità verranno generate dalla divisione che si verrà a creare tra i corpi microbialitici e i sedimenti cementati.

Nel secondo modello (Bourque & Boulvain, 1993), invece le cavità sono formate dal parziale collasso del corpo a forma di spugna come risultato di un processo diagenetico precoce attraverso quattro fasi (Fig. 1.2.):

1. zona delle comunità viventi;
2. zone di solfo riduzione;
3. zona di ossidazione del ferro ferroso;

4. zona di cementazione marina.

Nella zona delle comunità viventi, il fango viene intrappolato dalle spugne e/o prodotto dall'attività microbica. Al di sotto di questa zona, avviene il decadimento microbico delle spugne, parte dei corpi di spugne e del fango sono cementati, e altre parti di spugne sono in uno stato di collasso; la successiva erosione interna del materiale non consolidato produce cavità aperte. Pochi metri sotto, nella zona di ossidazione del ferro ferroso inizia un'incipiente cementazione marina di queste cavità formando le *stromatactis*.

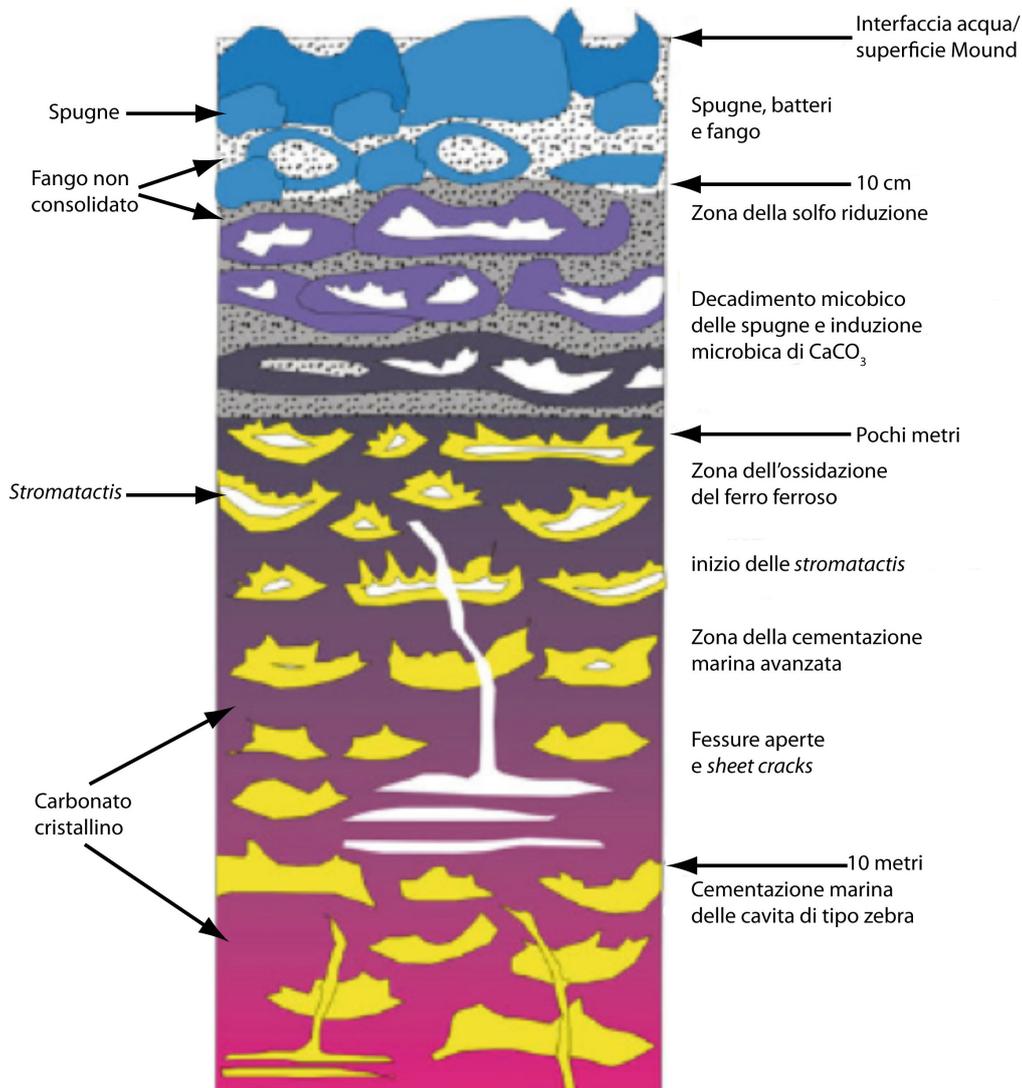


Fig. 1.2. Modello delle spugne per le *stromatactis* rosse dei mound Paleozoici. Da Bourque & Boulvain (1993), modificato.

1.7. Tipi di mud mound attraverso il record del fanerozoico

I mud mound compaiono nel Proterozoico e sono presenti in tutto il record del Fanerozoico, Sono comuni soprattutto nel Paleozoico e si fanno via via più rari nel Mesozoico. Importanti episodi di crescita si hanno nel Cambriano inferiore, Devoniano superiore, e Carbonifero. I mud mound del Cambriano all'Ordoviciano (Fig. 1.3.) erano caratterizzati da diversi fabric e associazioni (stromatoliti, tromboliti, e fabric massivi con calcimicrobi, e associazioni cambriane di archeociatidi/spugne-calcimicrobi).

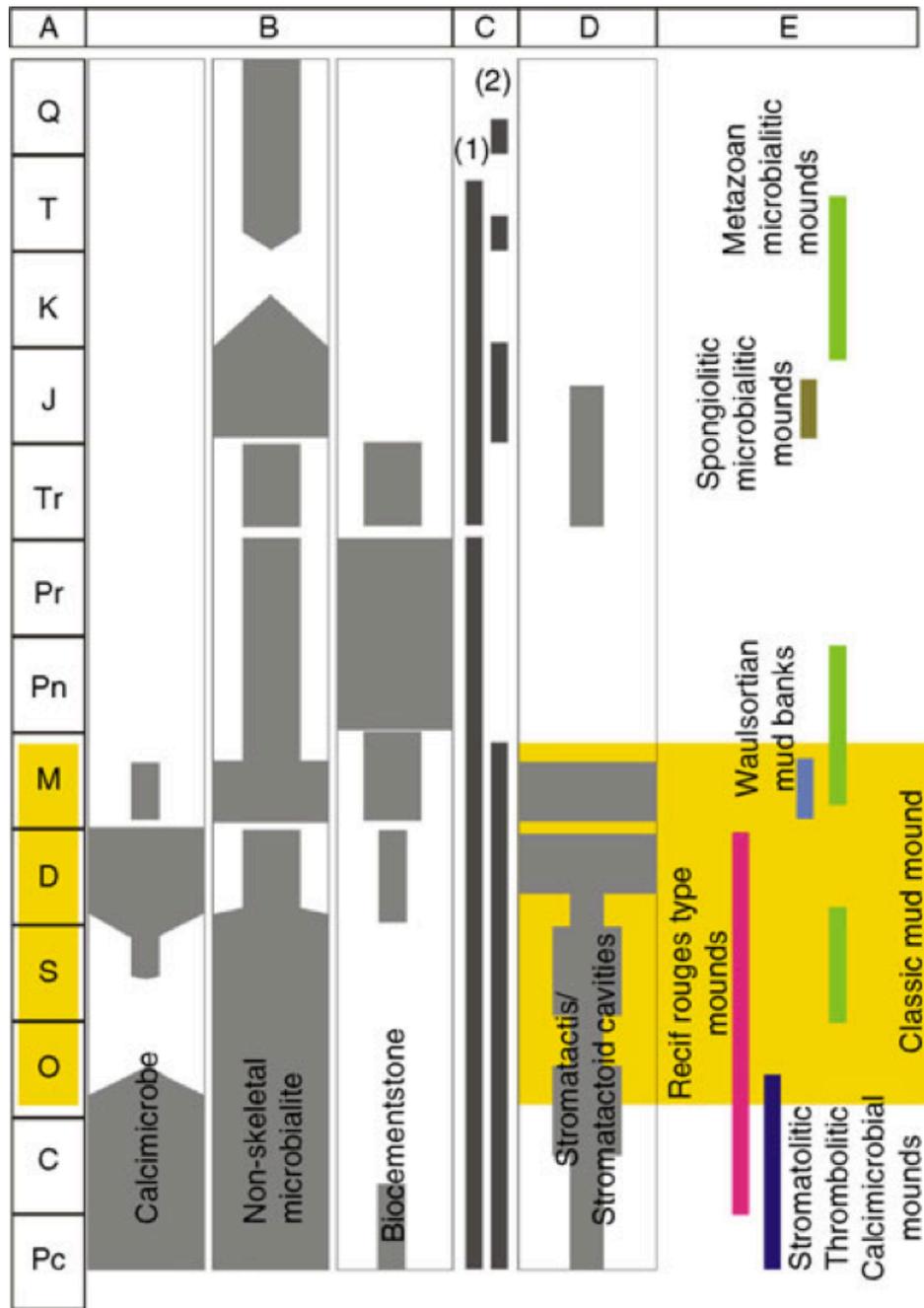


Fig. 1.3. Distribuzione dei mud mound attraverso il record geologico: (A) divisione dal Precambriano al Quaternario; (B) Distribuzione e importanza relativa dei frameworks reef nonenzimatici caratteristiche anche nei mud mound (da Webb, 1996); (C) Distribuzione dei (1) mud mound microbici e (2) dei mud mound biotritidici (da Bosence & Bridges 1995, modificato); (D) Distribuzione delle *stromatactis* e cavità *stromatactoidi*, la dimensione della barra rappresenta la loro importanza relativa nei mud mound; (E) Intervallo di distribuzione delle principali tipologie di mud mound.

Quelli a *stromatactis* sono noti nell'Ordoviciano, Siluriano e Devoniano del Canada e degli Stati Uniti; nell'Ordoviciano della Svezia e dell'Estonia, nel Devoniano inferiore del Marocco e Carbonifero del Belgio, Inghilterra e Irlanda Settentrionale. L'unico mud mound a *stromatactis* presente in Italia è stato descritto e studiato da un gruppo di ricercatori dell'Università di Modena (Gnoli *et al.*, 1981); esso è del Devoniano inferiore e si trova nella Sardegna Sud-Occidentale.

Di particolare interesse sono i classici mud mound massivi con abbondanti *stromatactis* (Fig. 1.3.) dell'intervallo Ordoviciano-Carbonifero, come i *red stromatactis mounds* e il *Waulsortian mudbanks* (Fig. 1.4.). La diversificazione parallela di mound scheletrici macro e micro biota produsse molte varietà di associazioni metazoi-microbialiti. Una delle associazioni più persistenti attraverso il record dei mud mound è l'associazione spugne-microbialiti, molto comune nei mud mound del Giurassico così come nelle fasi più iniziali di molti mound del Paleozoico. Il Cretaceo inferiore è considerato l'ultimo momento significativo dello sviluppo organominerale dei mud mound (Neuweiler *et al.*, 1999), anche se altri autori affermano che i mud mound più recenti sono del Miocene (Pratt, 2000).



Fig. 1.4. *Waulsortian mudbank* del Carbonifero, Waulsort, Belgio. Da Rodríguez-Martínez 2011.

1.8. Classificazione strutturale dei mud mound

La classificazione e distribuzione dei mud mound attraverso il record geologico dipende dal "concetto mud mound vs reef". I mud mound carbonatici (Fig. 1.5.), differiscono dai reef per la loro scarsità di stromatoliti, tromboliti e scheletri *in situ*. La stratificazione interna permette di distinguere i mud mound carbonatici dalla maggior parte dei reef. Molti mud mound carbonatici fossili potrebbero essere reef microbici (Monty, 1995; Pratt, 1995; Lees & Miller, 1995).

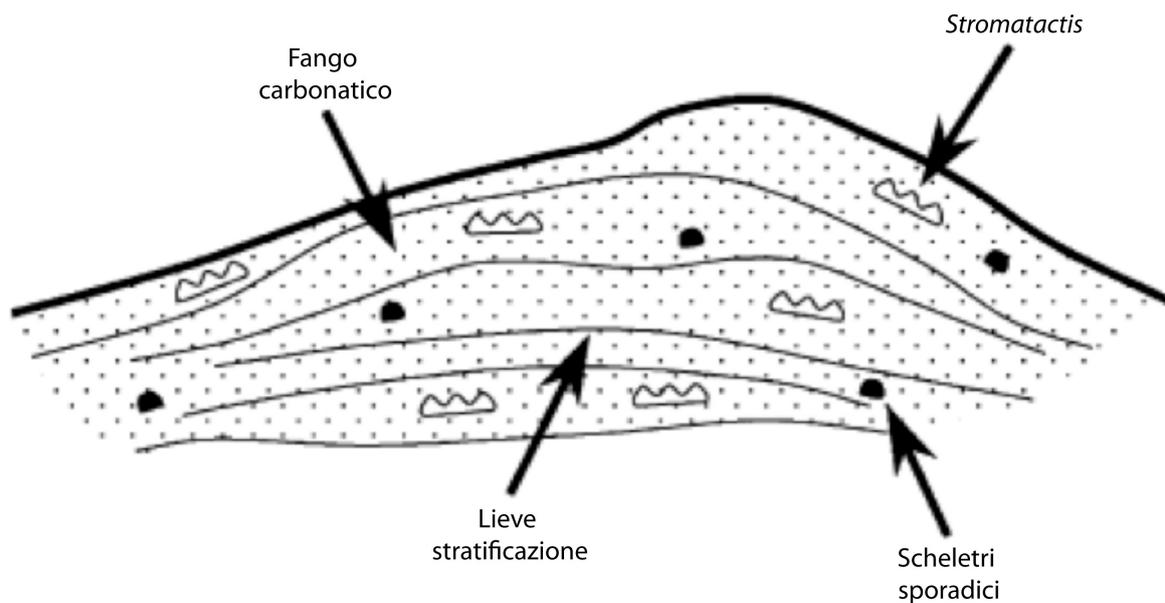


Fig. 1.5. Caratteristiche dei mud mound carbonatici. I mud mound ad alto rilievo sono tipicamente caratterizzati da fianchi fortemente inclinati. Da Riding (2002).

I mud mound carbonatici vengono suddivisi in due categorie principali: mud mound a basso rilievo e mud mound ad alto rilievo.

1. I mud mound con basso rilievo presentano una topografia originale bassa o moderata (inferiore a 5 m). La stratificazione, che può essere obliterata dalla bioturbazione, a volte riflette la configurazione e lo sviluppo di dune. In ristrette lagune attuali, quali ad esempio la baia della Florida e Shark Bay (Australia), le fluttuazioni di salinità e temperatura limitano gli organismi che possono colonizzare i mound. I banchi carbonatici fangosi, che si sviluppano in risposta alla produzione di fango da alghe calcaree ed epifite, sembrano essere essenzialmente dune idrodinamiche stabilizzate. Mound micritici simili, si ritrovano nella parte più interna della piattaforma della Florida i quali sono diventati "corazzati" e successivamente convertiti in reef scheletrici per mezzo di coralli e alghe coralline non appena la salinità marina normale si stabilizzò (Turmel & Swanson, 1976; Bosence, 1985). Questo processo può anche essere osservato su mud mound carbonatici in più parti della baia della Florida (Wanless *et al.*, 1990). Essi sono per la maggior parte mudstone e wackestone, con subordinati packstone/grainstone e floatstone particolarmente sul lato protetto dalla corrente con un abbondante e diverso contenuto in grani scheletrici (molluschi, foraminiferi, ostracodi, spugne spiculate, alghe verdi). Inoltre sono fortemente influenzati dalle tempeste (Bosence, 1989; Wanless & Tagett, 1989). Bosence (1990, 1995) li definisce come mound biodetritici, in cui quelli del centro della baia sono caratterizzati da geometrie progradazionali legate al trasporto guidato dal vento, mentre i mound più grandi vicino alla foce della baia sono stati prodotti da amalgamazione e progradazione di banchi e mostrano aggradazione in aggiunta a caratteristiche progradazionali. Taberner & Bosence (1990, 1995) riportarono mud mound carbonatici a basso rilievo (fino a 5 m di altezza e 50 m di larghezza) dell'Eocene nel NE della Spagna simili a quelli della baia della Florida. In entrambi i casi, i mound hanno basi piatte e una asimmetria convessa fino alla cima con il margine più ripido verso riva (Taberner & Bosence, 1995). I mound a basso rilievo non hanno attirato così tanto il dibattito sulle loro origini come i mound ad alto

rilievo.

2. I mud mound carbonatici ad alto rilievo hanno una topografia originale da alta a molto alta (più di 5 m). Gli scheletri non sono generalmente abbondanti, anche se i briozoi possono formare strati densi e le spugne possono essere abbondanti (Bourque & Boulvain, 1993). I margini dei mound mostrano contatti laterali gradazionali con i sedimenti off-mound (esterni al mound). La convenzione dell'altezza limite superiore a 5 m, è arbitraria. Esempi fossili sono concentrati nell'Ordoviciano-Carbonifero, ad esempio in Svezia (Bathurst, 1982) e Nevada (Ross *et al.*, 1971, 1975; Bathurst, 1977; Krause, 1999); Siluriano in India (Lecompte, 1938), Gaspè in Canada (Bourque & Gignac, 1983; Bourque *et al.*, 1986); Devoniano superiore in Belgio Meridionale (Dupont, 1981; Lecompte, 1936, 1937; Monty *et al.*, 1982) e Inghilterra Meridionale (Scrutton, 1977); Carbonifero inferiore in Belgio (Dupont, 1983; de Dorlodot, 1911; Dupont, 1969; Lees *et al.*, 1977, 1985); Inghilterra Settentrionale (Tiddemann, 1889; Marr, 1899; Parkinson, 1943, 1957, 1967; Bond, 1950; Black, 1952; Bathurst, 1959; Earp *et al.*, 1961; Whiteman, 1968; Bridges e Chapman, 1988); Irlanda (Schwarzacher, 1961; Lees, 1961, 1964; Philcox, 1963, 1971); Montana (Cotter, 1965); New Mexico (Laudon & Bowsher, 1941; Pray, 1958, 1961; Shinn *et al.*, 1983; Kirkby & Hunt, 1996). Per gli esempi del Mesozoico e Cenozoico ci sono studi di Monty *et al.* (1995). Molti di questi mound paleozoici contengono *stromatactis*, la cui origine potrebbe essere collegata agli adiacenti briozoi (de Dorlodot, 1911) o spugne (Bourque & Gignac, 1983; Bourque & Boulvain, 1993). Mud mound di sedimenti carbonatici di acque profonde presenti nello stretto della Florida (Neumann *et al.*, 1972, 1977; Mullins & Neumann, 1979), sono le sole strutture recenti che sono state confrontate con i mud mound carbonatici fossili ad alto rilievo (Wilson, 1975; Ross *et al.*, 1975; Neumann *et al.*, 1972). Questi "litoermi" di fango e sabbia carbonatica con cementazione marina possono raggiungere i 50 m di altezza e versanti con inclinazioni di 30°, colonizzati da crinoidi, coralli, spugne e altri organismi (Neumann *et al.*, 1977; Paull *et al.*, 2000). Comunque, lo studio sui mound attuali ad alto rilievo potrebbe fornire importanti criteri (forma degli strati, taglia della grana, selezione, geometria dei mound, ecc.) per la loro caratterizzazione. In alcuni mound è possibile distinguere una frazione di sedimenti trasportati ed una frazione di sedimenti prodotti *in situ*. Nei mud mound a basso rilievo simili a quelli della baia della Florida, è stata dimostrata l'importanza, dei processi fisici nella loro formazione; mentre non sono stati riconosciuti processi microbici (Bosence, 1995; Taberner & Bosence, 1995). Al contrario, nei mud mound ad alto rilievo simili a quelli del Devoniano superiore del Belgio, le ricerche hanno dimostrato l'importanza dei processi microbici rispetto a quelli fisici. Queste evidenze potrebbero riflettere le reali differenze dell'origine di queste due categorie di mud mound carbonatici. I fianchi ripidi caratteristici dei mound con alto rilievo (Lees, 1988) potrebbero essere spiegati da produzione diretta sui mound e da un minoritario trasporto idrodinamico. In entrambi i casi, comunque, è necessaria una litificazione precoce dei sedimenti per la formazione dei versanti. La cementazione sinsedimentaria è stata dedotta dallo sviluppo di cavità a *stromatactis* (Neumann *et al.*, 1977; Bathurst, 1980, 1982; Wallace, 1987) e dalla presenza di fianchi ripidi (Blendinger, 1994; Blendinger *et al.*, 1997). Una origine idrotermale e/o metanogenetica è stata suggerita per alcuni mud mound carbonatici del Devoniano e del Carbonifero (Hovland, 1990; Brachert *et al.*, 1992; Longman, 1997; Belka, 1998; Mounji *et al.*, 1998). Altri autori ipotizzano la presenza di gas idrati per spiegare le deformazioni e le strutture zebrate dei mound dell'Or-

doviciano del Nevada (Krause, 1999). Il dibattito sui mud mound ad alto rilievo è ancora aperto e numerosi dubbi permangono sull'origine dei mud mound carbonatici più antichi. L'interesse è concentrato principalmente sugli organismi che potrebbero essere stati coinvolti nella loro formazione, ma i processi fisici non possono essere esclusi. Molti mud mound carbonatici ad alto rilievo probabilmente sono il risultato di processi interagenti, organici ed inorganici. La loro origine è uno degli argomenti più complessi nello studio dei reef.

1.9. Differenze tra reef e mud mound

L'assenza di un framework scheletrico riconoscibile, nei mud mound, ha sottolineato le differenze con i reef. Nel corso degli anni, la maggior parte dei lavori sui mud mound si sono concentrati sullo studio della loro scarsa fauna e, pochi hanno menzionato l'origine della micrite, paradossalmente la componente principale.

Nel 1970, l'origine della micrite è stata spiegata dalla teoria del baffling: il fango carbonatico, prodotto esternamente, veniva intrappolato dai metazoi (crinoidi, briozoi, spugne, ecc.). Successivamente la micrite subiva una cementazione sottomarina primaria che consentiva la stabilizzazione dei fianchi dei mud mound.

Dal 1970 al 1980, alcuni fabric e tessiture presenti nei mud mound sono stati correlati con "cryptalgal" e altre strutture biosedimentarie come stromatoliti e tromboliti (Monty, 1976; Pratt, 1982). Nel 1990, i mud mound erano considerati come mound "auto sostenuti", e il ruolo delle comunità microbiche nella loro costruzione divenne importante (Tsien, 1985; Lees & Miller, 1985; Camoin & Maurin, 1988).

James & Bourque (1992) hanno proposto una classificazione concettuale dei reef e dei mud mound, dove i quest'ultimi sono quelle strutture che sono state costruite da piccoli elementi comunemente delicati e/o solitari in ambienti tranquilli. Vengono differenziati tre tipi di mud mound:

1. microbial mounds
2. skeletal mounds
3. mud mounds

Microbial e skeletal mound sono raggruppati nei "mound biogenici" perché hanno un controllo organico, mentre il termine "mud mound" è stato limitato dagli autori a quelle strutture formate da accumuli inorganici di fango con quantità variabili di fossili.

Gli autori evidenziano che la divisione tra mound biogenici e mud mound dipende dalla natura del controllo accumulo/costruzione, e non dalla percentuale dei fossili.

Nello studio dei mud mound l'aspetto più affascinante, ma ancora non risolto riguarda le modalità di formazione e il riconoscimento della micrite.

Nel corso degli ultimi anni, l'incremento del numero di studi sui carbonati microbici, la loro formazione e classificazione del fabric ha portato a nuovi sviluppi nella risoluzione del problema della micrite (Kennard & James, 1986; Burne & Moore, 1987; Riding, 1991). Il fabric e le firme geochimiche dell'automicrite delle recenti microbialiti criptiche e il controllo della loro formazione (Reitner, 1993) sono risultati simili a quelli registrati nei mud mound del Giurassico e del Cretaceo (Neuweiler, 1993; Keupp *et al.*, 1993; Reitner *et al.*, 1995; Leinfelder & Keupp, 1995). Così, sulle automicriti moderne, vengono effettuati degli studi utili a comprendere la genesi delle micriti nel corso del tempo geologico.

Alcuni autori hanno cominciato a usare il termine mud mound in modo descrittivo non genetico, come biocostruzioni carbonatiche costituite da più del 50% di fango e/o fango

peloidale (Reitner & Neuweiler, 1995), avendo rilievo deposizionali, e facenti parte di uno spettro poligenico continuo di mud mounds da "biodetritici" a "microbici" (Bosence & Bridges, 1995). Pratt (1995) considera i mud mound come reef ecologici perché essi possiedono un "framework rigido" prodotto sia da attività microbica che da cementazione sinsedimentaria.

L'ultima definizione formale è stata data da Riding (2002), *come depositi carbonatici dominati da fango (micrite e silt fine) con un rilievo topografico e con poche o nulla stromatoliti, tromboliti, o scheletri in posto*. Riding ha aggiunto che le origini dei depositi *possono essere organici e/o inorganici e la loro origine può essere difficile da distinguere*.

I reef ed i loro stadi evolutivi

I reef possono essere definiti come depositi carbonatici *in situ*, costituiti principalmente da organismi sessili. Essi hanno una lunga storia, che va dalle stromatoliti dell'Archeano ai reef a coralli ed alghe attuali.

Lo studio delle scogliere attuali ci permette di determinare la composizione e la struttura delle varie parti in cui può essere suddiviso il suo ecosistema; per quanto riguarda la loro evoluzione nel tempo dobbiamo basarci su esempi fossili. È stato documentato, in numerosi studi, che nelle scogliere fossili esiste una distinta successione biologica ed ecologica; in altri termini, mentre la scogliera si evolve, accrescendosi, una certa comunità di organismi costruttori viene sostituita da un'altra più adatta.

Le variazioni più importanti in una successione ecologica sono gli aumenti della diversità specifica, della complessità strutturale, della stabilità e della biomassa; ma è chiaro che entrano in gioco molti altri fattori.

In genere, i geologi tendono ad interpretare la successione ecologica è lo sviluppo di una scogliera come una risposta biologica a variazioni ambientali, mentre i biologi la considerano un fenomeno regolare e ripetitivo, connesso allo sviluppo degli organismi.

In molti casi, al nucleo delle scogliere, possono essere riconosciuti quattro distinti stadi di crescita rappresentati da altrettante rispettive facies:

1. stadio pioneristico o di stabilizzazione: è rappresentato da una serie di bassifondi e secche di sabbia bioclastica composta da detrito di pelmatozoi o echinodermi nel Paleozoico e nel Mesozoico e da frammenti di alghe verdi e rosse nel Cenozoico. Le superfici di questi accumuli sabbiosi vengono poi colonizzate da alghe e/o da organismi (pelmatozoi) che incrostano, fissando e stabilizzando, il substrato sul quale cominciano poi a crescere sparse alghe ramificate, piccoli coralli, briozoi, spugne e altri metazoi. In genere, questi ambienti instabili, a substrato ancora incoerente e sottoposto a stress fisici consistenti, vengono occupati da alcuni organismi quali coralli sclerattinidi appartenenti prevalentemente ai generi *Actinacis* e *Porites*, che assumono un abito laminato atto a stabilizzare il substrato. Una volta stabilizzato il fondo, l'ecosistema viene colonizzato da altri organismi che aggrediscono biologicamente quelli pioneristici, sostituendoli (i Favoidi per esempio, sostituiscono i coralli Poritidi).
2. stadio della colonizzazione: è una facies relativamente sottile se paragonata all'intera struttura della scogliera e rappresenta l'iniziale colonizzazione da parte di metazoi costruttori. Sono presenti poche specie, a volte con forme massicce e lamellari ma più frequentemente si hanno addensamenti di forme ramificate, spesso monospecifiche. Nelle scogliere terziarie la caratteristica comune a tutti i coralli di questo stadio di crescita è la capacità di sbarazzarsi del sedimento e mantenere puliti i loro polipi per cui sono in grado di accrescersi anche in zone con alti tassi di sedimentazione. La

forma di crescita ramificata fornisce piccole cavità, ripari, nicchie in cui possono vivere numerosi altri organismi, sia sessili sia incrostanti. Si forma così il secondo stadio dell'ecosistema di scogliera. Le *stromatactis* sono tipiche di questo stadio.

3. stadio della diversificazione: esso rappresenta la massa principale della scogliera e corrisponde al periodo in cui si verifica la maggiore crescita verticale. I taxa degli organismi costruttori in questo stadio sono quantitativamente raddoppiati rispetto a quello precedente e le forme di crescita sono estremamente diversificate.

4. Stadio della dominazione: esso è caratterizzato dalla presenza di pochi taxa con un solo abito di crescita, generalmente incrostante o laminato.

La successione ecologica sopradescritta è materia di discussione. Alcuni autori (James, 1983; Laporte, 1974) ritengono che tale successione si formi a causa della progressiva sostituzione di comunità relativamente profonde con comunità di acqua bassa al crescere della scogliera verso il livello del mare che è caratterizzato da acque a maggiore idrodinamismo. Altri ritengono che l'evoluzione della scogliera rifletta il graduale cambiamento del substrato determinato dagli organismi con conseguente variazione dei modi in cui l'energia idrodinamica viene assorbita dall'ecosistema (Bosellini, 1991).

Gli organismi costruttori dei reef nei vari periodi geologici

Lo sviluppo completo di una scogliera necessita della presenza dell'intero spettro degli organismi costruttori, da quelli più delicati ai più massicci e resistenti. Durante il Fanerozoico sono mancati spesso i metazoi che secernono scheletri grossi e robusti, ramificati, emisferici o tabulari. Senza la loro presenza la scogliera assumeva geometrie deposizionali particolari quali lenti, banchi a basso rilievo. La zona di turbolenza è l'area ideale per la crescita e lo sviluppo di forme diversificate perché il sedimento è costantemente smosso, l'acqua è limpida e i nutrienti vengono portati di continuo agli organismi sessili.

Durante il Fanerozoico i grandi metazoi furono presenti solo in determinati periodi di tempo; ogni periodo ha inoltre il proprio gruppo specializzato di "costruttori":

- archeociatidi nel Cambriano;
- stromatoporoidi e coralli tabulati nell'Ordoviciano medio-superiore;
- stromatoporoidi e coralli tabulati nel Siluriano e nel Devoniano;
- spugne calcaree (Sfinctozoi e Faretronidi) nel Permiano e nel Triassico medio-superiore;
- coralli e stromatoporoidi nel Triassico superiore e nel Giurassico;
- rudiste (bivalvi) nel Cretaceo medio;
- coralli sclerattinidi nel Terziario medio-superiore.

Categorie funzionali dei costruttori nei reef

I diversi organismi che parteciparono alla formazione dei reef durante il tempo geologico, hanno impiegato diverse tecniche per raggiungere lo stesso risultato: mantenere se stessi al di sopra del livello dei sedimenti circostanti.

Gli organismi sessili solitari necessitano anche di rilievo e stabilità; i reef sono strutture biosedimentarie marine, l'intera comunità trae beneficio dallo sforzo individuale di ciascun organismo. La diversificazione ecologica determina la capacità da parte degli organismi a costruire reef in diverse condizioni ambientali: acqua dolce o marina, profonda o superficiale, quieta o agitata, fredda o calda (Fagerstrom, 1987).

I cambiamenti relativi del livello del mare hanno variato nel tempo le superfici di accomodamento dei sedimenti e di conseguenza i rapporti tra bacini e piattaforme. Anche il

tasso di precipitazione di CaCO_3 , che influenza sia la litificazione microbica sia la cementazione precoce, è di cruciale importanza per la stabilizzazione dei reef ed è soggetto a fluttuazioni nel tempo. Gli eventi di comparsa ed estinzione degli organismi costruttori hanno esercitato il maggior controllo sullo sviluppo dei tipi di reef (Twenhofel, 1950; Newell, 1971, 1972; Heckel, 1974; Copper, 1974; James, 1978, 1983; James & Macintyre, 1985; Fagerstrom, 1987; James & Bourque, 1992; Tucker & Wright, 1990; Kauffman & Fagerstrom, 1993; Webb, 1996; Wood, 1995, 1999; Kiessling *et al.*, 1999). Tali variazioni negli organismi costruttori ha prodotto una vasta varietà di reef adattati ad ambienti ed età differenti.

L'idea che un reef, al fine di essere riconosciuto come tale, debba essere o essere stato resistente alle onde, sembra utile solo a prima vista. Infatti sembra di estrema difficoltà dimostrare tale capacità in strutture recifali fossili. Il fondamentale svantaggio del concetto di resistenza alle onde è che ogni deposito *in situ*, deve essere stato resistente alle correnti incontrate durante il suo sviluppo.

La classica suddivisione dei reef a seconda degli organismi dominanti (microbi, alghe, archeociati, stromatoporoidi, coralli, rudiste, ecc.) è chiara e oggettiva. Tuttavia, dividendo i reef in modelli biologici non si riesce ad identificare i tipi morfologico/strutturali sulla base degli organismi costruttori. Una suddivisione potrebbe essere basata sul processo di formazione, sulla morfologia o sugli ambienti di vita (Riding, 2002).

In un lavoro basilare, Embry & Klovan, 1971 (Fig. 1.6.), hanno cercato di collegare il substrato, la forma scheletrica e i processi di crescita. Essi suddividono i reef in:

- *framestones*, con organismi aventi strutture scheletriche "massive";
- *bindstone*, formati da organismi con strutture scheletriche tabulari o lamellari con azione legante;
- *bafflestone*, formati da organismi con scheletri agenti come diaframmi.

ALLOCTONI		AUTOCTONI		
i singoli componenti non sono legati durante la deposizione - più del 10% è > 2mm		i vari elementi sono legati tra loro durante la deposizione da organismi che:		
elementi flottanti in matrice	gli elementi > 2 mm si toccano	agiscono come diaframmi	incrostano e legano	costruiscono un'impalcatura rigida
FLOATSTONE	RUDSTONE	BAFFLESTONE	BINDSTONE	FRAMESTONE

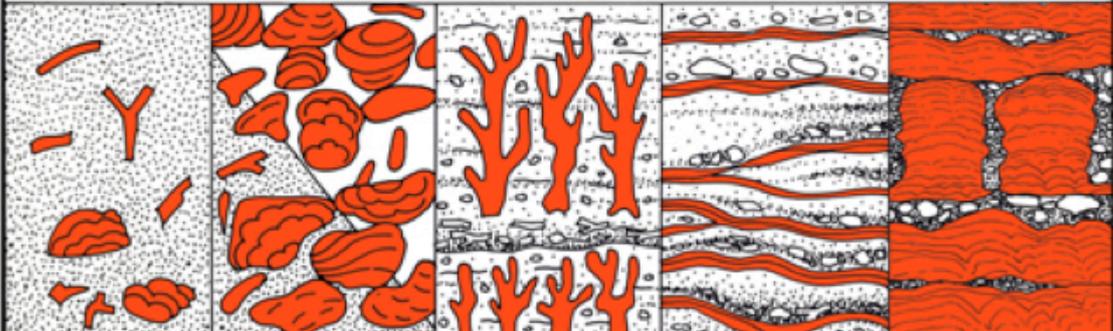


Fig. 1.6. I differenti tipi di calcare di scogliera e la loro terminologia. I tre tipi di destra si sono accresciuti *in situ* (autoctoni), i due a sinistra sono invece clastici e derivano dal disfacimento di un edificio biocostruito (alloctoni). Da Embry & Klovan, 1971.

Un approccio ecologico che distingue i reef (costituiti da grandi elementi scheletrici in ambienti energetici) dai mound (costituiti prevalentemente da piccoli elementi scheletrici in ambienti tranquilli) trascura i depositi costruiti da piccoli elementi in ambienti energetici, e da grandi elementi in ambienti tranquilli (James & Bourque, 1992). Nonostante questo, e molti altri tentativi di sviluppare una terminologia coerente, la suddivisione dei reef nelle varie categorie rimane controversa così come il dibattito sulle definizioni (Riding, 2002).

Oggi la classificazione dei reef è basata sulla struttura, cioè sulle caratteristiche fisiche, sedimentarie e sul substrato. Questo approccio sottolinea che i componenti sedimentari principali (matrice, scheletri *in situ* e cemento, Fig. 1.7.) sono il supporto strutturale essenziale dei reef.

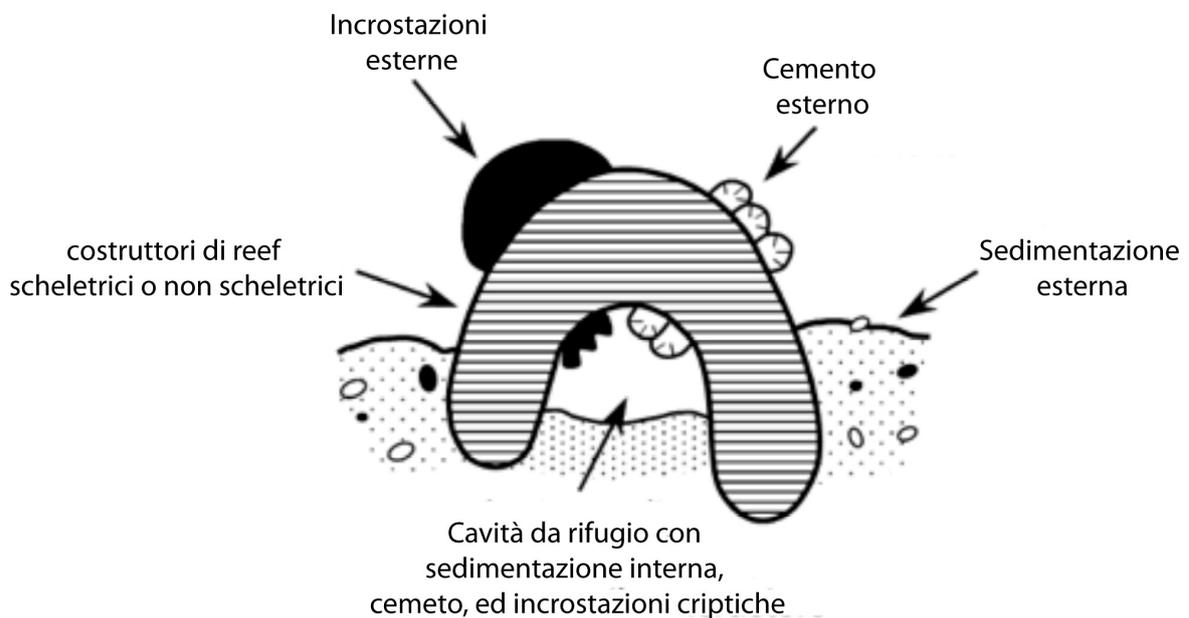


Fig. 1.7. Elementi strutturali dei reef: matrice (sedimento interno ed esterno); organismi costruttori (scheletrici e non scheletrici); cemento (esterno ed interno). Da Riding, 2002.

La struttura è un fondamentale attributo di un reef. La struttura deriva da processi di costruzione e deposizione che determinano la composizione sedimentaria dei reef: proporzione di matrice, scheletri *in situ* e rapporto cavità/cemento. Queste proporzioni possono essere rappresentate su diagrammi triangolari (Riding, 1977, Fig. 1.8. e 1.9.) con ai vertici: matrice, scheletri *in situ* e cemento.

I tipi di organismi caratterizzano il tipo di impalcatura strutturale dei reef.

I *frame reef* sono scheletro-supportati. I *cluster reef*, i *segment reef*, e gli *agglutinated microbial reef* sono matrice-supportati. I *cement reef* sono cemento-supportati.

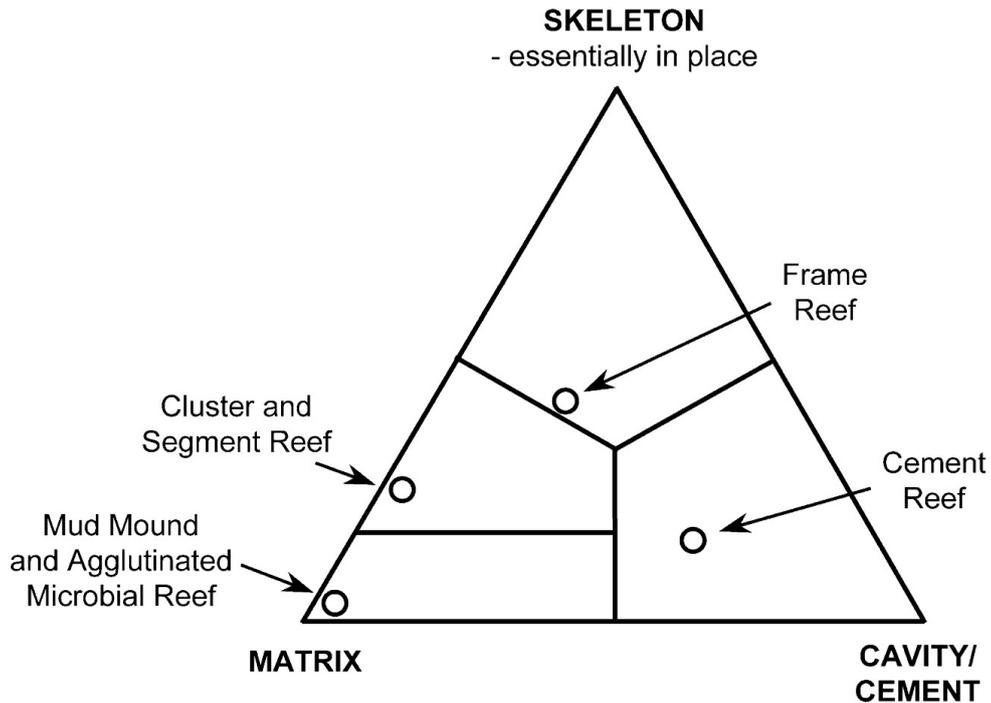


Fig. 1.8. Diagramma triangolare (MSC) con ai vertici: matrice (M), scheletri in situ (S) e rapporto cavi- tà/cemento (C). In base alla composizione vengono mostrati i campi per i *cluster reef* e *segment reef*, *mud mound* e *agglutinated microbial reef*, *cement reef* e *frame reef*. La probabile localizzazione di tipici esempi è indicata dalle frecce. Da Riding, 2002.

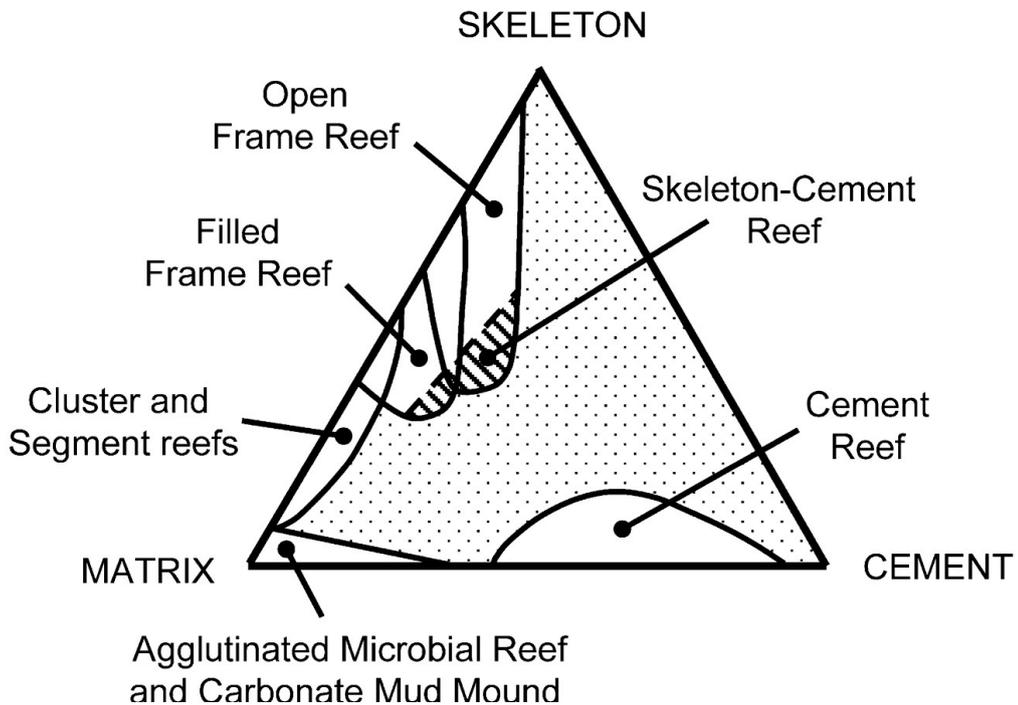


Fig. 1.9. Nel diagramma MSC sono presenti i campi compositivi stimati occupati da categorie di reef strutturali. Confrontando con il diagramma di Fig. 1.8., si può notare che alcuni campi si sovrappongono e le categorie passano da una forma all'altra; ad esempio, i *cluster reef* e i *frame reef* sono forme intermedie mentre, i *mud mound carbonatici* e i *cement reef* non sono forme intermedie. I reef scheletro-cementati probabilmente hanno una componente scheletrica maggiore del cemento. Da Riding, 2002.

Gli organismi responsabili della formazione dei reef possono essere procarioti o eucarioti, scheletrici o non scheletrici, piccoli o grandi, marini o non marini.

La composizione/struttura dei reef può essere supportata/dominata da sedimento particellare (matrice), da scheletri *in situ*, o da cemento (Fig. 1.10.). Il cemento può occupare lo spazio interscheletrico o rivestire la superficie di organismi e sedimenti.

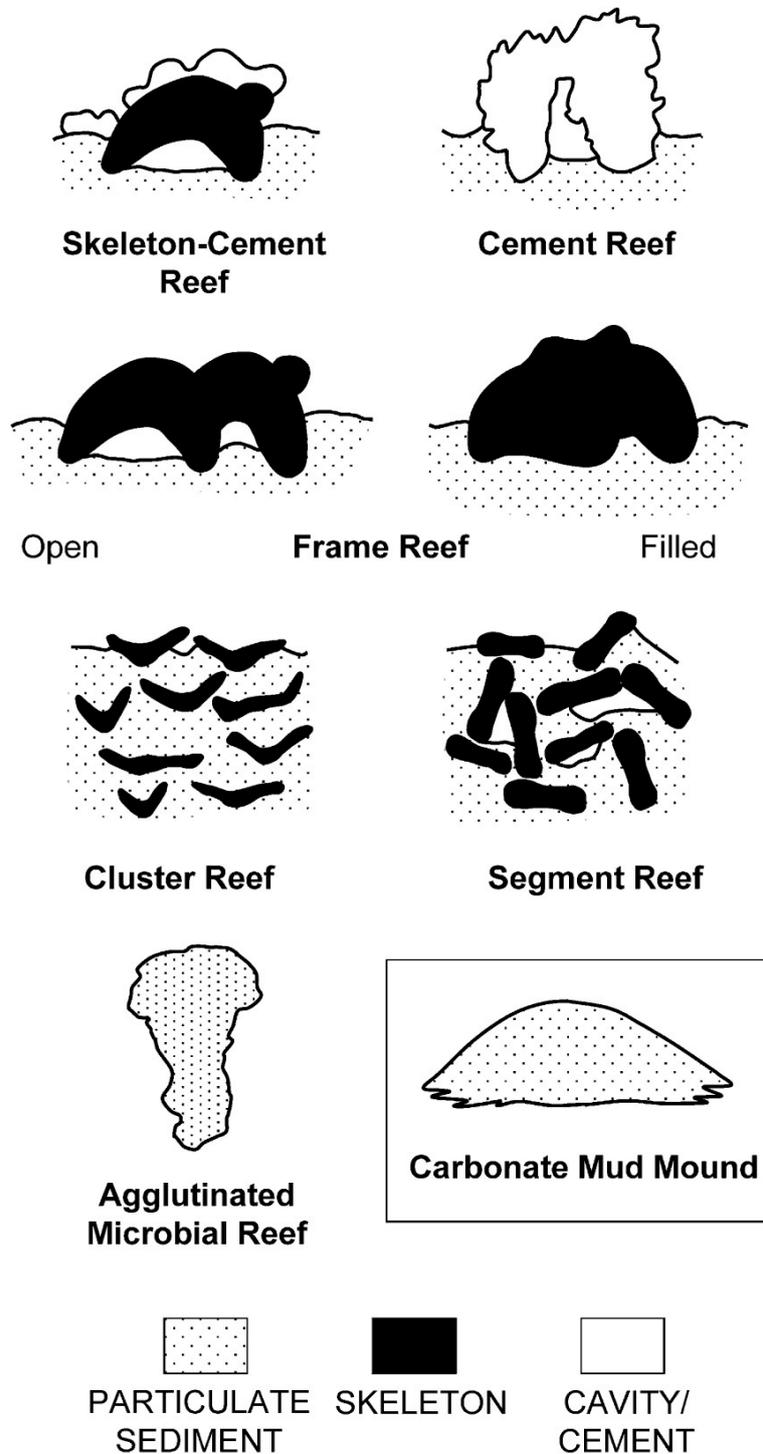


Fig. 1.10. Elementi strutturali dei reef (matrice, scheletri e cavità/cemento). Alcuni mud mound carbonatici contengono una significativa proporzione di cemento che non è mostrato. Da Riding, 2002.

I reef matrice-supportati comprendono (Fig. 1.11.):

- i mud mound carbonatici e gli *agglutinated microbial reef*, sono caratterizzati dall'assenza o da pochi scheletri, e la componente principale è rappresentata da micriti deposte *in situ* via azione metabolica di microbi;
- i *cluster reef* e i *segment reef* (caratterizzati da scheletri isolati), i primi sono dei reef in cui gli scheletri *in situ* sono adiacenti ma non in contatto. I secondi sono dei reef in cui gli scheletri sono adiacenti e possono essere in contatto, ma sono per lo più disarticolati e quindi principalmente parautoctoni. I *cluster reef* possono essere distinti in: *close cluster reef* (se gli scheletri *in situ* sono ravvicinati e con una distanza di 1 unità o meno tra gli scheletri adiacenti) e *spaced cluster reef* (se gli scheletri *in situ* sono ben distanziati tra loro, con più di una unità di distanza tra gli scheletri adiacenti).

ORGANIC REEFS

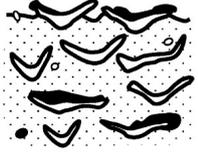
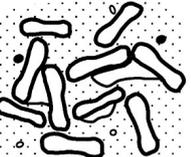
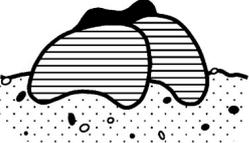
matrix support		skeleton support	cement support
Agglutinated Microbial Reef 	Cluster Reef 	Frame Reef  Open	Cement Reef 
Carbonate Mud Mound 	Segment Reef 	 Filled	Skeleton-Cement Reef 
few or no skeletons	skeletons close	skeletons in contact	organisms* cemented (*skeletal or non-skeletal) (RR)

Fig. 1.11. Classificazione strutturale dei reef e dei mud mound carbonatici. Da Riding, 2002.

I reef scheletro-supportati (Fig. 1.11.) comprendono i frame reef in cui gli scheletri *in situ* sono tra loro in contatto e possono essere di tipo open frame reef (Fig. 1.12.) in cui gli spazi interscheletrici sono principalmente cavità protette o filled frame reef in cui gli spazi interscheletrici sono riempiti da sedimento particellare contemporaneo allo sviluppo dei reef.

I reef cemento-supportati (Fig. 1.11.) comprendono:

- i reef non scheletrici cementati (Travertino);
- i reef scheletrici cementati (scogliere coralgali, ecc.)

Invece di sottolineare le caratteristiche interpretative come la resistenza alle onde, questa classificazione cerca di distinguere i tipi di reef da criteri oggettivi osservabili in affioramento. A queste classi terminologiche possono essere associati i nomi dei principali organismi costruttori al fine di caratterizzare completamente la biocostruzione. Alcuni esempi sono: *microbial microframe reef*, *rudist cluster reef*, *algal segment reef*.

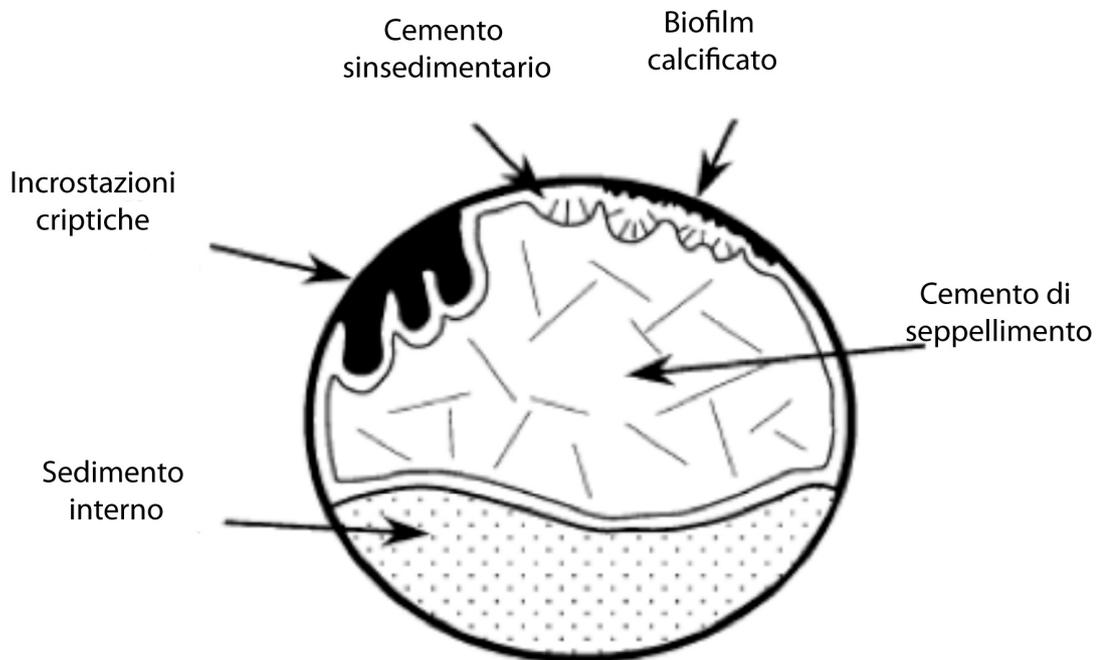


Fig. 1.12. Fase di riempimento di una cavità in un *reef open frame*. Incrostazione criptica, sedimentazione interna e cementazione precoce sono sincroni con la crescita del reef. Il cemento di seppellimento è post-deposizionale. Da Riding, 2002.

I mud mound carbonatici sono inclusi nei reef ma come una categoria a parte, in quanto, possono essere organici (quindi reef) o inorganici. Essi, rappresentano comunque ancora argomenti di dibattito poiché: biologia; componenti fisici; ecologia e ambienti sono intimamente interconnessi. La classificazione strutturale riflette la genesi dei reef.

Lowenstam (1950) manifestò un certo dissenso sulle definizioni di reef e banchi; egli accettò che i banchi possono essere topograficamente ben definiti e siti di intensa attività organica, ma sottolineò che, in termini del loro potenziale ecologico, essi rientrano ben al di fuori dei limiti dei veri reef, rilegando in questo modo i banchi ad uno stato diverso dai reef. Tutto questo ha portato a trovare una categoria di reef di "seconda classe", non necessariamente resistenti alle onde, ma in qualche modo, qualcosa in più di un semplice banco.

Lowenstam (1950) usò per primo il termine di mound, in riferimento alla classificazione di Lecompte (1938) di alcune scogliere del Siluriano. I termini mound e mound carbonatici, sono stati anche utilizzati, da Peterson (1966) e Toomey & Ham (1967).

La prima definizione formale di mound è stata proposta da Toomey & Finks nel 1969: "*buildup* carbonatico, in genere di dimensioni relativamente modeste e privo di evidenti stratificazioni con biota in genere diversi da quelli presenti nei sedimenti circostanti". Questa definizione fu applicata ai mound dell'Ordoviciano medio del Québec (Canada), i quali sono caratterizzati dalla presenza di una componente scheletrica in posizione di

crescita e il cui sviluppo è direttamente influenzato dalla sedimentazione circostante (Tomney & Finks, 1969). Gli autori, supponendo che tali biocostruzioni non fossero resistenti alle onde, ritennero che tali strutture non potessero essere classificate nell'ambito dei reef. In base a questa definizione, i mound differiscono dai banchi per il loro particolare habitat e per il possesso di strutture scheletriche in posizione di crescita. Questa distinzione è stata sufficiente ad avvicinare i mound ai reef *sensu strictu* e classificarli in una categoria intermedia tra reef e banchi (Lowenstam, 1950).

Wilson (1974) distingue tre tipi di *buildup* a seconda della loro posizione sul margine della piattaforma:

1. fango accumulato alla base della scarpata (*downslope mud accumulations*);
2. reef sul margine della scarpata (*knoll-reef ramps*);
3. strutture costruite al bordo dei reef (*frame-built reef rims*).

I *knoll-reef* ed i *frame-built reef* sono stati considerati reef ecologici. La loro distinzione è legata al grado di turbolenza d'acqua che possono sopportare (Wilson, 1974).

James (1978), seguendo Wilson (1975) parla di *mound/reef mound* come depositi di acqua calma che comunemente iniziano a crescere al di sotto della base dell'onda e possono presentare uno sviluppo incompleto (Wilson, 1975). Riprendendo il concetto di banco di Lowenstam (1950), James (1978) indicò i *reef mound* come mancanti di molte delle caratteristiche che solitamente vengono attribuiti ai reef.

Fino al 1970, la discussione sulla terminologia delle scogliere fu largamente centrata sui depositi dominati da scheletri riconoscibili o da fango carbonatico. La comprensione dell'importanza della cementazione submarina, iniziata alla fine degli anni '60 (Ginsburg *et al.*, 1967; Macintyre *et al.*, 1968), aprì la strada al riconoscimento dei cementi precoci, i quali sono una componente essenziale dei reef.

Il termine *cement reef* o *reef cementation* è stato utilizzato per la prima volta da Schmidt & Klement (1971) con riferimento ai reef di Capitan del Permiano superiore; tale definizione è stata usata successivamente per alcuni reef del Devoniano medio (Schmidt *et al.*, 1980), Permiano inferiore e Triassico superiore (Flügel *et al.*, 1981; Flügel, 1989).

Fagerstrom (1987, 1988, 1991) non utilizzò il termine di reef ma preferì sottolineare l'importanza degli organismi costruttori indicando la loro categoria funzionale (*framer*, *binde* e *baffler*). Fagerstrom e Weidlich (1999) oltre a tener conto delle categorie funzionali sopra citate nella caratterizzazione delle biocostruzioni misero in evidenza anche il fondamentale ruolo della componente micritica indotta.

James & Bourque (1992) suddivisero i mound in microbici, scheletrici e mud mound. I mound microbici sono costituiti da stromatoliti/tromboliti, calcimicrobi e fango, quelli scheletrici hanno una componente minoritaria di fossili di dimensioni ridotte come alghe calcaree, briozoi, spughe, brachiopodi e bivalvi. I mud mound sono formati da accumulo inorganico di micrite di origine detritica con una quantità variabile di fossili.

Hofling (1997) ha ampiamente rivisto la classificazione dei reef e, utilizza preferibilmente il termine "biocostruzioni", per indicare tutte le strutture prodotte da *framebuilding*. Il medesimo autore riconobbe quattro principali categorie di biocostruzioni: *bioerma*, *biostroma*, *reef mound* e mud mound. Egli suddivise il *bioerma* in scheletrico (vere scogliere) e stromatolitico (non scheletrico) e riconosce il carattere scheletrico del *biostroma*.

In conclusione si può affermare che mezzo secolo di lavoro di studiosi di tutto il mondo ha prodotto una grande varietà di termini spesso non usati correttamente. E' pertanto auspicabile, utilizzando una classificazione delle biocostruzioni, indicare l'autore di riferimento ed eventualmente anche la logica della sua formulazione.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

2.1. Lineamenti dell'assetto geologico strutturale del Marocco

Il modello strutturale del Marocco (Fig. 2.1.) è composto da tre domini strutturali: il dominio Rif, il dominio Atlas e il dominio Anti-Atlas.

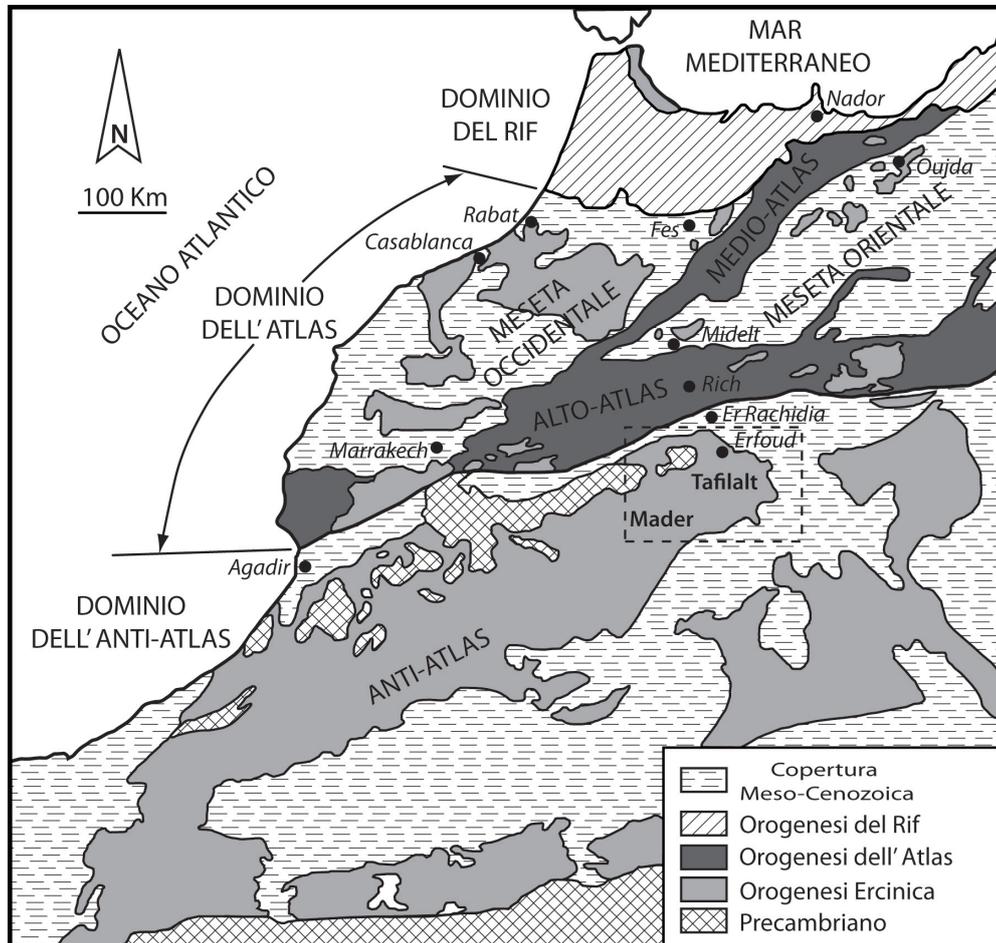


Fig. 2.1. Domini strutturali del Marocco. Il riquadro indica l'area dell'Anti-Atlas orientale. Da Piqué & Michard (1989).

La copertura del Fanerozoico, sopra lo scudo precambriano, è stata deformata da due grandi eventi, l'orogenesi Ercinica e Alpina. Nel dominio del Rif le rocce fanerozoiche sono state fortemente deformate e trasportate come falde durante l'orogenesi alpina. Il dominio dell'Atlas è suddiviso in due sub-domini: la catena dell'Atlas (alto e medio Atlas) e il Meseta (orientale e occidentale).

La catena dell'Atlas è costituita principalmente da rocce mesozoiche, e secondariamente da rocce paleozoiche e cenozoiche. Il mesozoico ricopre il basamento paleozoico deformato dall'orogenesi Ercinica e di seguito peneplanato. Successivamente tutte le rocce sono state deformate dall'orogenesi Alpina. Essa tuttavia ha interessato più intensamente il sub-dominio Meseta rispetto alla catena dell'Atlas.

Una copertura meso-cenozoica, essenzialmente tabulare, ricopre il basamento paleozoico.

I domini dell'Atlas e dell'Anti-Atlas sono separati da un importante corridoio di faglie,

chiamato l'evento sud atlantico "accident sud-atlasiques" che si pensa abbia avuto, almeno durante l'orogenesi ercinica, un cinematismo tipo faglia trasforme.

Nel dominio dell'Anti-Atlas, il Precambriano è stato interessato da almeno tre cicli orogenetici (Choubert 1948, 1952). L'orogenesi Ercinica ha solo deformato leggermente i sedimenti paleozoici, che sono stati lievemente inclinati e sollevati. A livello di affioramento, gli strati risultano essenzialmente orizzontali, offrendo un'eccellente opportunità di studio delle loro relazioni spaziali. Su questo dominio l'orogenesi Alpina non ha avuto effetti.

Nel corso del Devoniano medio, nell'area del Tafilalt e del Mader dell'Anti-Atlas orientale, si è imposta una topografia articolata con presenza di piattaforme e bacini (Fig. 2.2.).

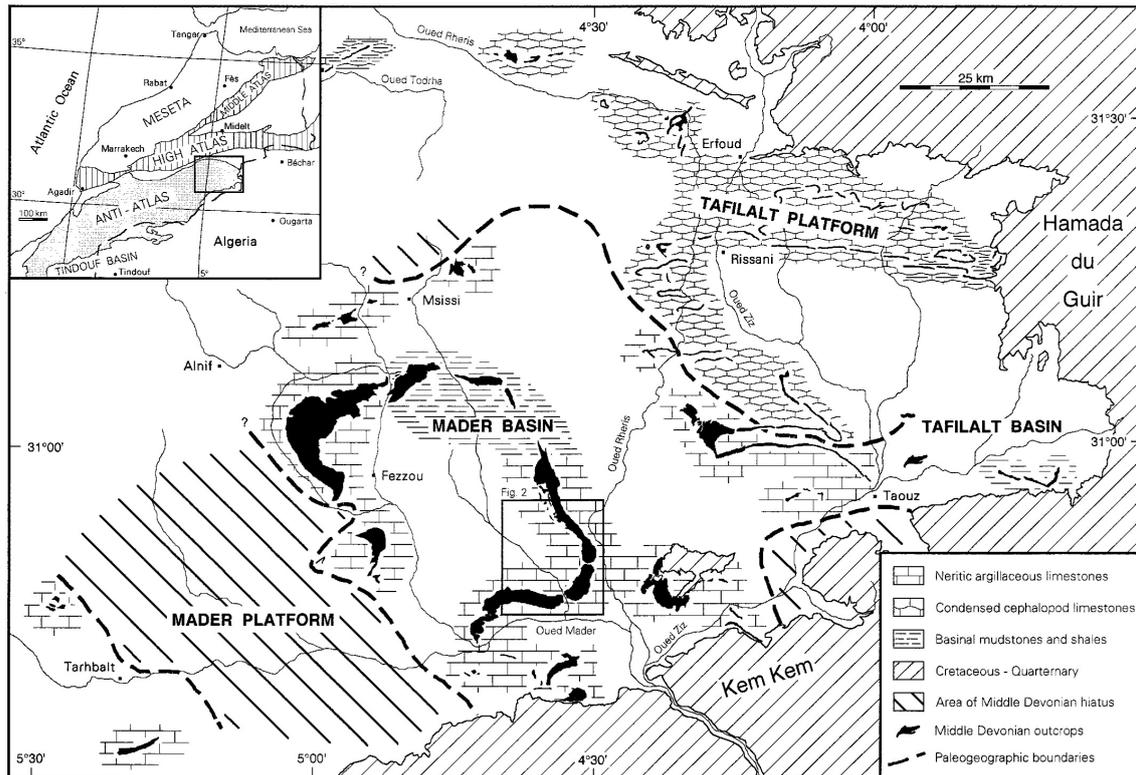


Fig. 2.2. Carta geologica generalizzata delle aree del Tafilalt e del Mader, e ubicazione degli affioramenti devoniani. Da Kaufmann (1997), modificata.

2.2. Evoluzione tettono-stratigrafica dell'Anti-Atlas orientale

Durante gran parte del Paleozoico, l'Anti-Atlas orientale costituiva un frammento di un'ampia piattaforma epicontinentale in espansione al di sopra del margine continentale passivo nord-occidentale del cratone africano. La sua evoluzione tettonica è stata controllata da faglie con un trend di tipo trascorrente ad andamento E-W, che ha influenzato il pattern di subsidenza e, occasionalmente, sono servite come siti di eruzioni vulcaniche (Belka *et al.*, 1997).

Gli strati paleozoici risultano debolmente piegati dalla compressione varisica, e gli assi delle pieghe, prevalentemente sinclinali, seguono un andamento, più o meno, in direzione E - W e in direzione NW - SE (Choubert, 1952).

Una completa successione sedimentaria dal Cambriano inferiore al Carbonifero inferiore affiora su una superficie di circa 20.000 Km² nell'Anti-Atlas orientale del Marocco, (Fig. 2.1.). Essa è costituita dal basamento cristallino Precambriano e da un pacco di strati leg-

germente deformati di età che va dal Precambriano superiore al Namuriano (Carbonifero medio). La successione è ricoperta a Nord, Est e Sud da rocce sedimentarie indeformate del Cretaceo e Terziario.

La successione del Cambriano inferiore-medio dell'Anti-Atlas orientale consiste principalmente in arenarie con intercalazioni di conglomerati, argilliti e rocce vulcaniche (Destombes *et al.*, 1985). I depositi del Cambriano superiore fino ad ora non sono stati trovati.

Gli strati dell'Ordoviciano sono dominati da argilliti, che si alternano con arenarie dello spessore di alcune centinaia di metri.

All'inizio del Siluriano una deglaciazione causò una trasgressione con la sedimentazione di argille a graptoliti. Le rocce del Siluriano inferiore contengono una quantità elevata di carbonio organico e tra le rocce del Paleozoico rappresentano la principale fonte di petrolio nel Nord Africa (Lüning *et al.*, 2000). Nella successione del Siluriano superiore sono presenti due importanti marker stratigrafici, i calcari a *Orthoceras* e calcari a *Scyphocrinites* (Destombes *et al.*, 1985). Essi segnano l'inizio della sedimentazione carbonatica nella successione paleozoica dell'Anti-Atlas orientale.

L'inizio della sedimentazione carbonatica del Siluriano superiore e la crescita di coralli tabulati e stromatoporoidi durante il Givetiano molto probabilmente è dovuta ad una deriva del Gondwana verso latitudini più basse.

I sedimenti devoniani dell'Anti-Atlas orientale sono stati depositati in un ampio mare epicontinentale, che, nel corso del Devoniano, ha cambiato la sua paleolatitudine durante la deriva del Gondwana verso Nord da 45° a 30° S (Scotese & McKerrow, 1990). Tait *et al.* (1995), sulla base di nuovi dati paleomagnetici hanno messo in evidenza che durante il Devoniano il margine del Nord Africa si doveva trovare ad una latitudine molto più meridionale, approssimativamente 60-70°. Tuttavia la storia della deriva del Gondwana, e la posizione paleogeografica dell'Anti-Atlas durante il Devoniano è ancora materia di dibattito.

Una forte subsidenza differenziale, probabilmente conseguenza della fagliazione in blocchi dovuta alla orogenesi Varisca, causò la disintegrazione della piattaforma in frammenti collegati da bacini intracratonici (Fig. 1.2.; Wendt 1985, 1988). Nella parte orientale dell'Anti-Atlas (da O a E) si stabilirono quattro domini: Piattaforma Mader, Bacino Mader, Piattaforma Tafilalt, Bacino Tafilalt (Wendt, 1988). La sequenza devoniana dell'Anti-Atlas orientale presenta pertanto variazioni laterali estreme sia in spessore sia nelle associazioni di facies (Wendt, 1985).

I depositi del Devoniano inferiore, mostrano invece una distribuzione di facies più o meno omogenea. Le argilliti sono dominanti nel Lochkoviano, i calcari e le marne predominano nel Pragiano ed Emsiano (Hollard, 1981). I depositi dell'Emsiano presentano spessori che variano da 50 m fino a circa 200 m (Kaufmann, 1998) e mostrano una associazione di facies piuttosto uniforme. I calcari dell'Emsiano inferiore, per esempio, consistono in carbonati massicci nodulari con abbondanti nautiloidi e tentaculiti, interrotti da uno spesso intervallo argillitico. Questa associazione affiora in tutto l'Anti-Atlas orientale e può quindi essere considerata un marker stratigrafico (Hollard, 1974).

Nel Devoniano medio-superiore domina la deposizione carbonatica. I depositi del Devoniano Medio variano in funzione della posizione paleogeografica e sono costituiti da biostromi di acque poco profonde, float/boundstones, argille e mudstones bacinali. Sui crinali pelagici sono frequenti calcari nodulari, compatti e ricchi in cefalopodi (Wendt, 1988).

Nel corso del Devoniano superiore la sedimentazione di calcari a cefalopodi ed argille

era ancora predominante, i calcari venivano interessati da un fenomeno di fratturazione in blocchi successivamente tiltati con lo sviluppo di discordanze angolari e dicchi nettuniani (Wendt, 1985).

I depositi devoniani dell'Anti-Atlas orientale, sono stati oggetto di studio per decenni (Massa *et al.* 1965, Hollard 1974, Wendt 1988).

La produzione carbonatica dell'Anti-Atlas cessò alla fine del Devoniano nel Famenniano superiore: nel Sud del Tafilalt, il Carbonifero inferiore è costituito da limo e arenarie con stratificazione incrociata, strutture di deformazione e ripples da corrente indicano una direzione di trasporto da SW. Il passaggio di questa sequenza di acque poco profonde verso ambienti bacinali e di scarpata è situato nella regione settentrionale del Tafilalt come indicato da debris flow e depositi torbiditici (Wendt *et al.*, 1984).

Nell'Anti-Atlas orientale la maggior parte delle deformazioni dovute all'orogenesi Varisica si è verificata nel tardo Carbonifero. Tale orogenesi è stata piuttosto debole in questa regione poiché essa appartiene al dominio cratonico stabile, al limite meridionale delle catene Varisiche (Piqué *et al.*, 1993).

I sedimenti cretacei e terziari di Hamada du Guir nella parte orientale e i sedimenti paleozoici Kem Kem nella parte meridionale giacciono in disconformità stratigrafica. I sedimenti devoniani di Jebel Rheris affiorano tra il bacino di Mader a Sud e la Formazione cristallina di Jebel Ougnate a Nord di origine cristallina (Fig. 2.3.).

Carbonati e silt di età Lockoviana e Pragiana raramente affiorano sul Jebel Rheris. Affiora invece una spessa successione Emsiana-Eifeliana, composta da calcari nodulari ed argilliti.

Biostromi a coralli, stromatoporoidi e grainstones a crinoidi, datate Givetiano costituiscono la parte principale del Jebel Rheris seguiti da strati conglomeratici e calcari a crinoidi ricchi in quarzo del Frasniano e Famenniano.

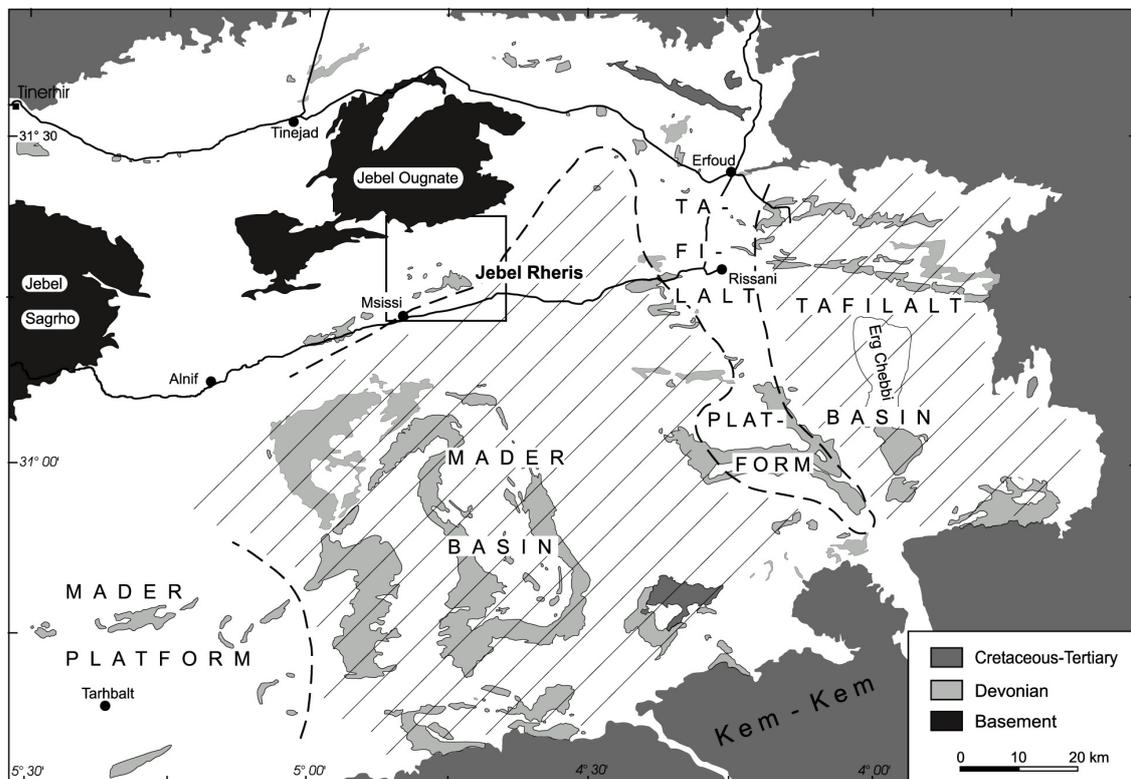


Fig. 2.3. Carta geologica semplificata dell'Anti-Atlas orientale (da Fetah 1986, Fetah *et al.*, 1988).

2.3. I mud mound devoniani del Tafilalt e del Mader

Una particolare sequenza Devoniana, ben sviluppata e ben esposta, si trova nelle province geologiche del Tafilalt e del Mader nell'Anti-Atlas marocchino. Le rocce sono state solo leggermente deformate durante l'orogenesi ercinica del tardo Paleozoico, e gli affioramenti, spesso in forma di *cuestas*, sono molto estesi ed offrono sezioni facilmente studiabili.

Non è sorprendente quindi che numerosissimi studi geologici siano stati effettuati su questa sequenza del Devoniano. In particolare si possono ricordare i seguenti autori raggruppati per tipo di ricerca:

- la mappatura e la stratigrafia è stata eseguita da Menchikoff (1933, 1936), Roch (1934), Clariond (1934, 1935), Clariond & Hendermeyer (1952), LeMaitre (1947a, b), Choubert (1948, 1952), Choubert *et al.* (1952), ed in modo molto approfondito da Hollard (1963, 1965, 1967, 1974, 1977, 1981), Massa *et al.* (1965);
- la bio- e cronostratigrafia a conodonti e/o ammoniti è stata effettuata da Bensaid (1974), Bultynk & Hollard (1980), Bultynk & Jacobs (1981), Bultynk (1985, 1987, 1989), Bensaid *et al.* (1985), Becker & House (1991, 1994), Walliser (1991), Walliser *et al.* (1995), Belka *et al.* (1997);
- l'analisi delle facies dell'evento Kellwasser è stata sviluppata da Wendt & Belka (1991). I calcari a cefalopodi sono stati studiati da Wendt *et al.* (1984), Wendt & Aigner (1985). I mound del Tafilalt sono stati studiati da Roch (1934), Menchikoff (1936), Alem & Gendrot (1968), Elloy 1972, Gendrot (1973), Brachert *et al.* (1992), Hopkins & Aitken (1993), Mounji (1995, 1999), Mounji *et al.* (1996, 1998), Belka (1998), Peckmann *et al.* (1999). Infine i mound del Mader sono stati studiati da Hollard (1974), Wendt (1993), Kaufmann (1996, 1997, 1998), Mounji (1999);
- il potenziale petrolifero è stato studiato da Hopkins & Aitken (1993), Robertson Res. (1993), ONAREP (1998), Mounji (1999).

I mound carbonatici del Tafilalt sono principalmente confinati al massiccio di Hamar Laghdad, una piccola catena montuosa localizzata 18 km a Sud Est di Erfoud (Fig. 2.2. e 2.4.); mound affiorano anche a Rass El Kebar, una località a pochi chilometri a sud di Jorf (Fig. 2.2. e 2.4.), ma in questo caso si tratta di corpi calcarei massicci ad olistoliti (Wendt, 1993; Mounji, 1999). Nel Tafilalt, la sequenza devoniana testimonia la presenza di un vasto mare epicontinentale, relativamente poco profondo, con prevalente fauna emipelagica; la facies pelagica a grana fine è rappresentata da argille, calcari a grana fine con tentaculiti e bioclasti, localmente calcari a crinoidi, con brecce a coralli e stromatoporoidi e calcari neri a Zoophycos, ed in minor misura da arenarie. Le sequenze sono condensate, ad esclusione delle parti bacinali più profonde nel SW.

Nell'intervallo dal tardo Givetiano al tardo Famenniano si registrano lacune nella sedimentazione. Sequenze con sedimenti prevalentemente pelitici si alternano a sequenze carbonatiche che corrispondono bene a cicli globali di trasgressione-regressione.

Nel Mader le facies a grana fine di acque profonde sono meno importanti rispetto ai calcari a crinoidi, alle brecce a coralli e stromatoporoidi e ai calcari a Zoophycos. I mound carbonatici del bacino del Mader si sviluppano all'interno di una successione argillosa e wackestone fossiliferi di 200-300 m di spessore del Devoniano medio (Hollard, 1974; Wendt, 1993).

Nel Devoniano superiore il bacino del Mader è stato colmato da una successione di argilliti con intercalazioni di arenarie dello spessore di 800 m, mentre sulla piattaforma

pelagica del Tafilalt durante il Devoniano medio e superiore si sono depositate soltanto alcune decine di metri di calcari a cefalopodi (Wendt 1991). Alla fine del Devoniano/inizio del Carbonifero le differenze topografiche tra bacino e piattaforma furono colmate da depositi silicoclastici. L'orogenesi Varisca (Ercinica) avvenne durante il Carbonifero superiore (Westphaliano) e coinvolse molto lievemente le aree di Tafilalt e Mader (Bonhomme & Hassenforder, 1985). Nell'intervallo Lochkoviano-Emsiano (Devoniano inferiore) il regime di sedimentazione nelle aree citate si manifestò piuttosto uniforme, essendo dominato da facies ad argille e calcari a tentaculiti, ad eccezione del massiccio di Hamar Laghdad. Rispetto all'andamento generale del Devoniano del Tafilalt, l'area di Hamar Laghdad durante il Lochkoviano medio-superiore mostra una caratteristica attività vulcanica effusiva, e intercalazioni sedimentarie, che costruirono presumibilmente il crinale sottomarino nell'area di Hamar Laghdad. Il rigonfiamento vulcanoclastico diventò la base per la colonizzazione di crinoidi che produssero fino a 180 m di calcari a crinoidi durante il Pragiano e l'Emsiano inferiore (Zlichoviano). Nella parte più alta di questa Formazione denominata Kess-Kess (Brachert *et al.*, 1992), si sono sviluppati i Kess-Kess mud mound, Lo stesso tipo di sedimentazione del Devoniano inferiore continuò durante l'Eifeliano, fatta eccezione nel Mader ove si svilupparono calcari a crinoidi e di mound a spugne e coralli, che registrano condizioni di acque basse.

La sequenza che giace sopra il Devoniano medio è composta principalmente da calcari nodulari a cefalopodi. Durante il Frasniano, continuò la sedimentazione a grana fine pelagica ed emipelagica con calcari a crinoidi. Il limite Frasniano/Famenniano (Devoniano superiore) è segnato dalla *facies* Kellwasser. Le biocostruzioni carbonatiche scompaiono in tutta la regione dell'Anti-Atlas prima della deposizione del membro inferiore della Kellwasser nella Lower asymmetric Zone (Wendt & Belka 1991; Kaufmann 1996).

Numerosi lavori hanno dimostrato che gli intervalli a coralli e stromatoporoidi affioranti nel Mader potevano essere assimilati a reefs (LeMaitre, 1947a, b; Massa *et al.* 1965; Gendrot, 1973; Hollard, 1974, 1981); tali associazioni di facies furono successivamente utilizzate come indicatori di condizioni di acque basse e per ricostruzioni paleogeografiche (Massa *et al.* 1965; Wendt 1988, 1993). Tali unità a coralli e stromatoporoidi, che affiorano in varie località e ripetutamente, (Fig. 2.5.) sono costituite da corpi lenticolare o tabulari, con spessori che variano generalmente da 10cm a pochi metri, intervallati con dei calcari a grana fine ben stratificati.

Essi condividono le seguenti caratteristiche:

- gli stromatoporoidi e le colonie di coralli presentano un'orientazione caotica rispetto alla loro posizione di crescita e per la maggior parte si ritrovano rotti;
- spesso gli strati mostrano una laminazione gradata verticalmente, con grandi frammenti (da centimetrici a decimetrici) di fossili alla base, che diminuiscono in taglia verso l'alto, e ricoperti con calcari a bioclasti della taglia della sabbia laminati parallelamente.
- la base degli strati è spesso di tipo erosivo;
- la tessitura è per lo più *floatstone*, *mud-supported*, con calcari a bioclasti a grana da media a fine;
- le unità sono alternate a calcari neri a grana fine localmente ricchi in tracce fossili, come *Zoophycos*, indicativo di ambienti di acque relativamente profonde;
- le unità sono raramente associate a coralli.

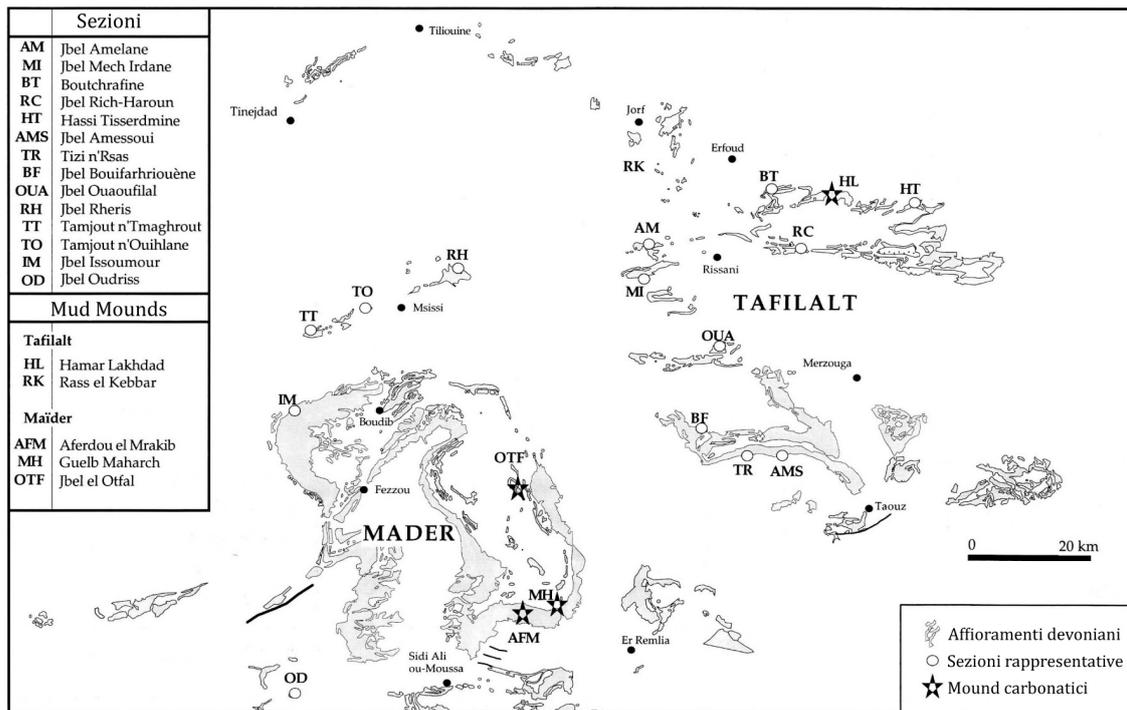


Fig. 2.4. Affioramenti devoniani nelle aree del Tafilalt e del Mader e localizzazione delle sezioni rappresentative mostrate in figura 2.5.. Da Mounji (1999).

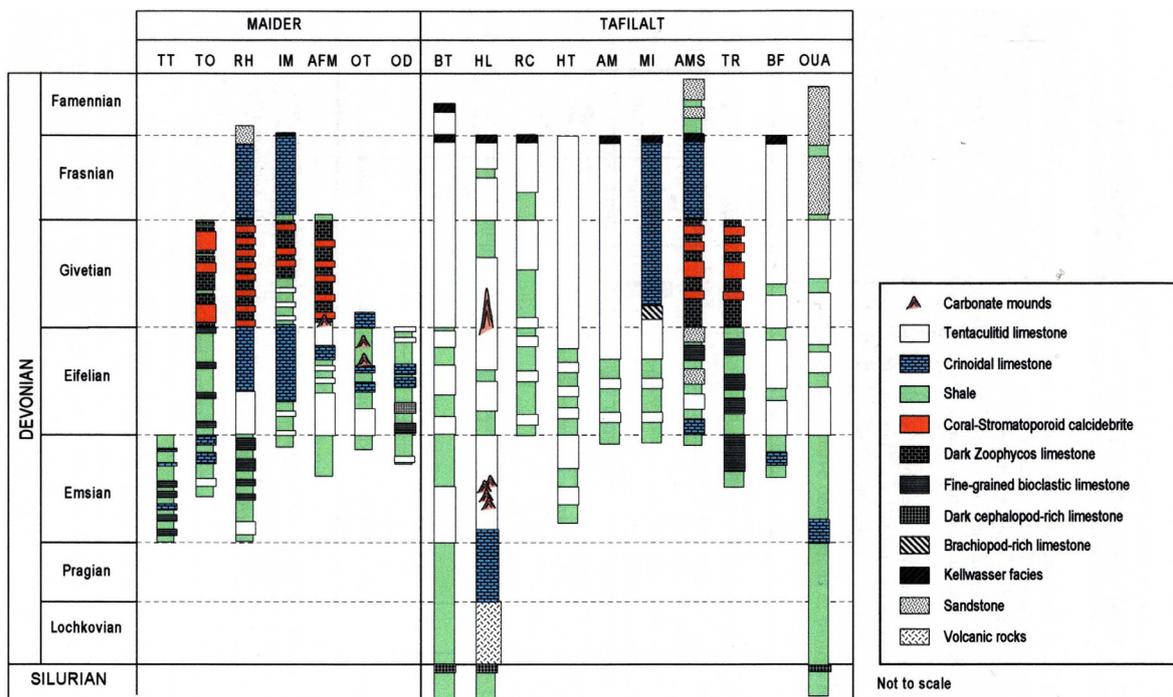


Fig. 2.5. Colonne rappresentative delle sezioni mostranti la distribuzione delle facies con le relative età nelle aree del Tafilalt e del Mader. La localizzazione delle sezioni è riportata in figura 2.6.. Misure delle sezioni e descrizioni, e difinizioni delle facies da Mounji (1999). L'età da Massa *et al.* (1965), Hollard (1967, 1974, 1977, 1981), Bensaid (1974), Bultynck & Hollard (1980), Bultynck & Jacobs (1981), Bultynck (1985, 1987, 1989), Bensaid *et al.* (1985), Becker & House (1991, 1994a), Walliser (1991), Walliser *et al.* (1995), Belka *et al.* (1997).

Queste caratteristiche, prese tutte insieme indicano che le unità a coralli e stromatopoidi sono depositi gravitativi in un ambiente di acqua relativamente profonda, piuttosto che costruzioni di acque poco profonde.

In generale l'ambiente di sedimentazione nel Devoniano era scarsamente differenziato tra il bacino del Tafilalt e Mader. Il fondo del bacino è rimasto per la maggior parte del tempo in acque relativamente profonde sotto la zona fotica e la base dell'onda di tempesta. Infatti sono assenti alghe e strutture sedimentarie da onde e le faune a tentaculiti, ammoniti e crinoidi indicano condizioni di mare aperto.

Nell'area del Tafilalt, i mound carbonatici oggetto di questo studio, si svilupparono soprattutto durante l'Emsiano anche se esiste il mud mound Hollard, datato Eifeliano e Givetiano. I mud mound nell'area del Mader si sviluppano tra l'Eifeliano e il Givetiano (Fig. 2.6.).

Stages	Conodont Zones (Belka et al., 1997)		TAFILALT	MAÏDER		
	standard	alternative	Kess-Kess	Aferdou el Mrakib	Guelb el Maharch	Jbel el Otfal
Lower varcus		<i>rhenanus</i>				
		<i>timorensis</i>				
	<i>hemiansatus</i>	<i>hemiansatus</i>				
<i>kockelianus</i>		<i>ensensis</i>				
		<i>eifilius</i>				
		<i>kockelianus</i>				
		<i>australis</i>				
		<i>costatus</i>				
		<i>partitus</i>				
<i>patulus</i>		<i>patulus</i>				
		<i>serotinus</i>				
		<i>laticostatus-inversus</i>				
		<i>gronbergi</i>				
		<i>gronbergi</i>				
		<i>dehiscens</i>				

Fig. 2.6. Età dei mound carbonatici nei bacini del Tafilalt e del Mader. L'età dei mound di Hamar Laghdad (Tafilalt) da Brachert et al. (1992), Peckmann et al. (1999). L'età dei mud mound del Mader da Wendt (1993), Kaufmann (1996), Belka et al. (1997).

2.4. Evoluzione e stratigrafia del Devoniano dell'area di Hamar Laghdad

Hamar laghdad è una piccola catena montuosa che si estende per circa 8 Km in direzione Est-Ovest e circa 1,2 Km in direzione Nord-Sud, ed è localizzata a circa 18 Km a Sud-Est della città di Erfoud, nella regione del Tafilalt, nel deserto del Sahara marocchino (Fig. 2.7.).

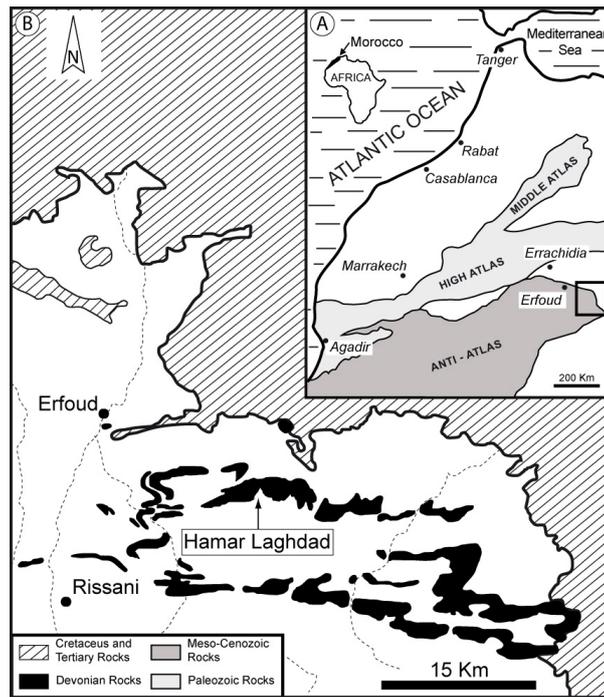


Fig. 2.7. A) Lineamenti geologici dell’Africa nord occidentale, il riquadro indica l’area di studio (da Piqué & Michard, 1989). B) Carta geologica semplificata dell’Anti-Atlas nord orientale (Marocco) con l’ubicazione dell’area di Hamar Laghdad. Da Michard (1976).

Durante il Devoniano, l’area di Hamar Laghdad doveva essere situata sulla crosta continentale, per la sua vicinanza al cratone del Sahara (Fig. 2.8.).

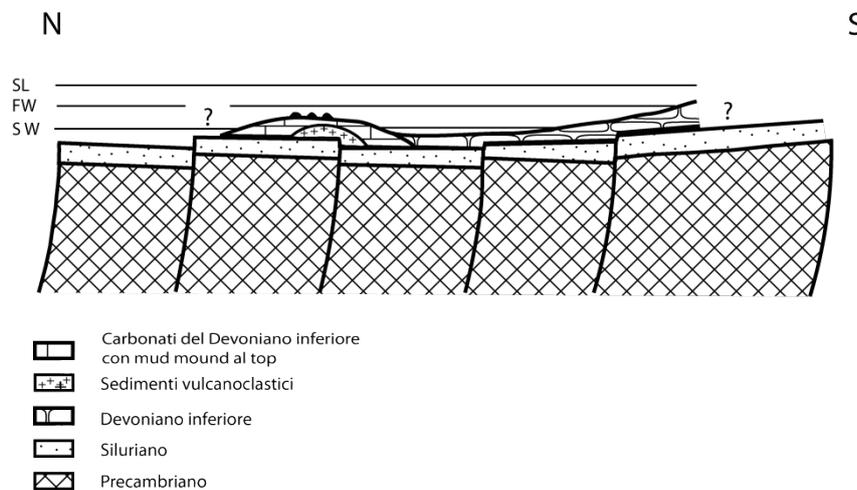


Fig. 2.8. Schema della paleogeografia nel Devoniano inferiore. Il cratone del Sahara illustrato a destra (Sud). Verso Nord è presumibile che sia formato un ambiente di margine continentale passivo. Blocchi crostali con sedimenti più antichi del Siluriano presentavano differenti velocità di subsidenza. Questo blocco fagliato è stato accompagnato da vulcanismo. Sulla cima di un blocco relativamente ribassato dalla subsidenza, si sono depositate lave e vulcanoclastiti, seguiti da calcari ad echinodermi, diventano più pelagici con un incremento nel contenuto di argilla verso le aree più circostanti al bacino. Si noti che questa figura non è in scala e che l’area Hamar Laghdad è troppo grande, rispetto all’estensione laterale di tutto il margine continentale (da Hüssner, 1985).

L’area di Hamar Laghdad era una delle tre piccole aree nell’Anti-Atlas orientale con attività vulcanica effusiva sottomarina nel Devoniano inferiore (Fig. 2.8.). I prodotti di queste eruzioni, che erano basalti a composizione calcalcalina e lave con tessitura vetrosa, si

sono mescolati con il sedimento saturo di acqua del fondo marino formando un complesso peperitico dello spessore di alcune decine di metri.

L'attività vulcanica effusiva durante il Lockoviano medio-superiore e Pragiano inferiore diede origine al rilievo sottomarino di Hamar Laghdad con un andamento N-S (Alberti, 1982). Le rocce vulcanoclastiche sovrastanti gli strati a *Scyphocrinites* del Siluriano superiore/Lochkoviano inferiore costruirono la parte inferiore dell'attuale massiccio di Hamar Laghdad.

Il rigonfiamento vulcanoclastico sottomarino diventò un sito di una vasta colonizzazione di crinoidi, che portò, durante il Pragiano e l'Emsiano inferiore (Zlichoviano), ad un accumulo di packstone a bioclasti che in alcuni punti raggiunge lo spessore di 180 m (Brachert *et al.*, 1992). Lo spessore dei calcari a crinoidi è correlato con la morfologia del rilievo vulcanico. Questo indicherebbe la formazione di carbonati al top del rilievo vulcanico, successivamente frantumati da una eruzione vulcanica tardiva. Il centro del rilievo vulcanico era localizzato a Nord dell'area di Hamar Laghdad. Ciò sarebbe confermato dalla presenza di ulteriori mud mound a 9 Km in direzione nord-ovest e dalla diminuzione dello spessore totale dei calcari a crinoidi verso Sud.

Alberti (1969), basandosi sulla stratigrafia a trilobiti, suddivise i calcari a crinoidi in inferiori (Pragiano) e medi (Zlichoviano).

Un sistema di faglie N-S attraversa la parte centrale di Hamar Laghdad con un dislocamento massimo orizzontale di 500 m (Brachert, 1986).

Durante l'Emsiano al top degli strati a crinoidi si svilupparono i mud mound chiamati Kess-Kess.

L'insieme dei calcari a crinoidi, i sovrastanti calcari dei mud mound e gli strati di intermound sono stati assegnati da Brachert *et al.* (1992) alla Formazione Kess-Kess (Fig. 2.9.). Per evitare confusione, attualmente ci si attiene a questa convenzione, mantenendo il termine Kess-Kess mound solo per i mud mound di età Emisiana ed escludendo pertanto l'Hollard mound che è composto dai Kess-Kess basali più giovani. I calcari a crinoidi costituiscono pertanto la parte inferiore della Formazione Kess-Kess mentre i mud mound conici e gli strati di intermound rappresentano la parte superiore (Brachert *et al.*, 1992) (Fig. 2.9.).

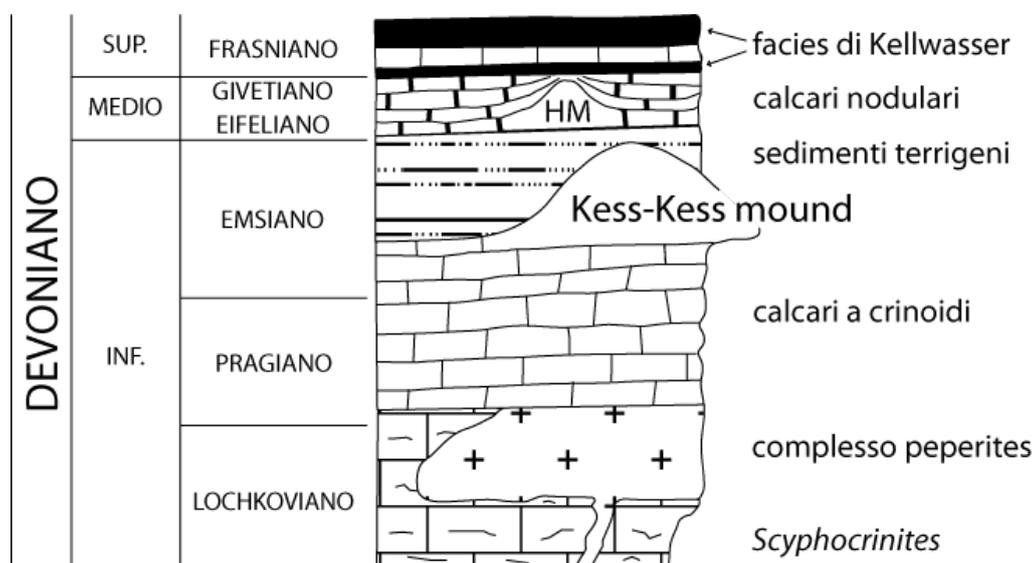


Fig. 2.9. Colonna stratigrafica semplificata dell'area di Hamar Laghdad. Da Belka (1998), disegno non in scala.

I calcari a crinoidi dell'Emisiano inferiore (Zlichoviano) furono sepolti da un importante evento di sedimentazione terrigena durante l'Emisiano superiore (Delajano).

Sempre durante il Delajano, alcuni di questi mound sono stati ricoperti da una successione marnosa dello spessore di circa 30 metri, ricca in coralli rugosa e tabulata, trilobiti, brachiopodi e cefalopodi (Fig. 2.9. e 2.10.). La parte superiore della Formazione Kess-Kess è eteropica ai calcari *Mimagoniatites* in facies pelagica o emipelagica.



Fig. 2.10. Veduta sud-occidentale del mound n° 27 parzialmente coperto da argille e marne dell'Emisiano-Eifeliano. Gli strati inclinano dolcemente di circa 20° verso Sud, formando una rampa allineata in direzione E-W (Fig. 2.11.).



Fig. 2.11. Veduta da occidente di una porzione di margine meridionale del massiccio di Hamar Laghdad.



Fig. 2.12. Veduta da oriente del margine settentrionale del massiccio di Hamar Laghdad, si noti la notevole acclività della parete.

Il Devoniano medio nell'area di studio presenta importanti variazioni di facies, ed è stato riconosciuto l'evento globale dell'Emisiano medio, noto in tutto il mondo (M'Em Event, *cancellata* Event, Daleje Event) (Walliser, 1996) Fig. 2.13..

La sequenza stratigrafica della parte finale del Devoniano medio è composta essenzialmente da calcari nodulari a cefalopodi.

Nel settore orientale del massiccio di Hamar Laghdad, affiorano due tipi di rilievi assimilabili a mound di seconda generazione. In un caso si tratta di una serie di piccoli e poco sviluppati rialzi di età tardo Givetiano a strati lenticolari costituiti da boundstone a coralli auloporidi (Fig. 2.7.) (Brachert *et al.*, 1992, Belka, 1998). Il secondo caso è conosciuto in letteratura come "Hollard mound" (vedi capitolo 3) e forma un rilievo alto circa 50m a forma conica, con fianchi di circa 30° di acclività, di età Eifeliano-Givetiana (Walliser, 1991; Peckmann *et al.*, 1999). La parte centrale dell'Hollard mound, messa in evidenza dall'erosione meteorica, è costituita da carbonato massivo tagliato da dicchi nettuniani con cavità a *stromatactis*. La facies del nucleo è rappresentata da coralli tabulata (auloporidi e tamnoporidi) in posizione di vita, frammenti di crinoidi, ostracodi e frammenti di trilobiti.

L'evento globale Emsian-Eifelian Boundary Event (Em/Ei Event, *Pinacites* Event, Chotec Event), segna l'inizio della crescita dell'Hollard mound. Tale struttura si sviluppa fino all'evento trasgressivo globale Givetian-Frasnian Boundary Event (Gi/Fr Event, *asymmetricus*) (Fig. 13.2.). Nella parte nord-orientale alla base dell'Hollard mound è stata ritrovata, la specie *Polygnathus partitus* che testimonia una età Frasniano inferiore correlabile con l'evento globale Em/E (Fig. 2.13.).

Durante il Frasniano, si è manifestata ripetutamente una sedimentazione a grana fine pelagica ed emipelagica con locali calcari a crinoidi. Il limite Frasniano/Famenniano (Devoniano superiore) è segnato dalla *facies* Kellwasser, formata da calcari neri bituminosi e argilliti. Essa è caratterizzata nell'area europea e nord africana da un evento anossico di grande rilievo a cui corrisponde la crisi biologica della fine del Devoniano. I *buildup* carbonatici scomparvero nella regione dell'Anti-Atlas insieme a gran parte della fauna e

flora marina prima della deposizione del membro inferiore della formazione di Kellwasser (Wendt & Belka, 1991; Kaufmann, 1996) (Fig. 2.13.).

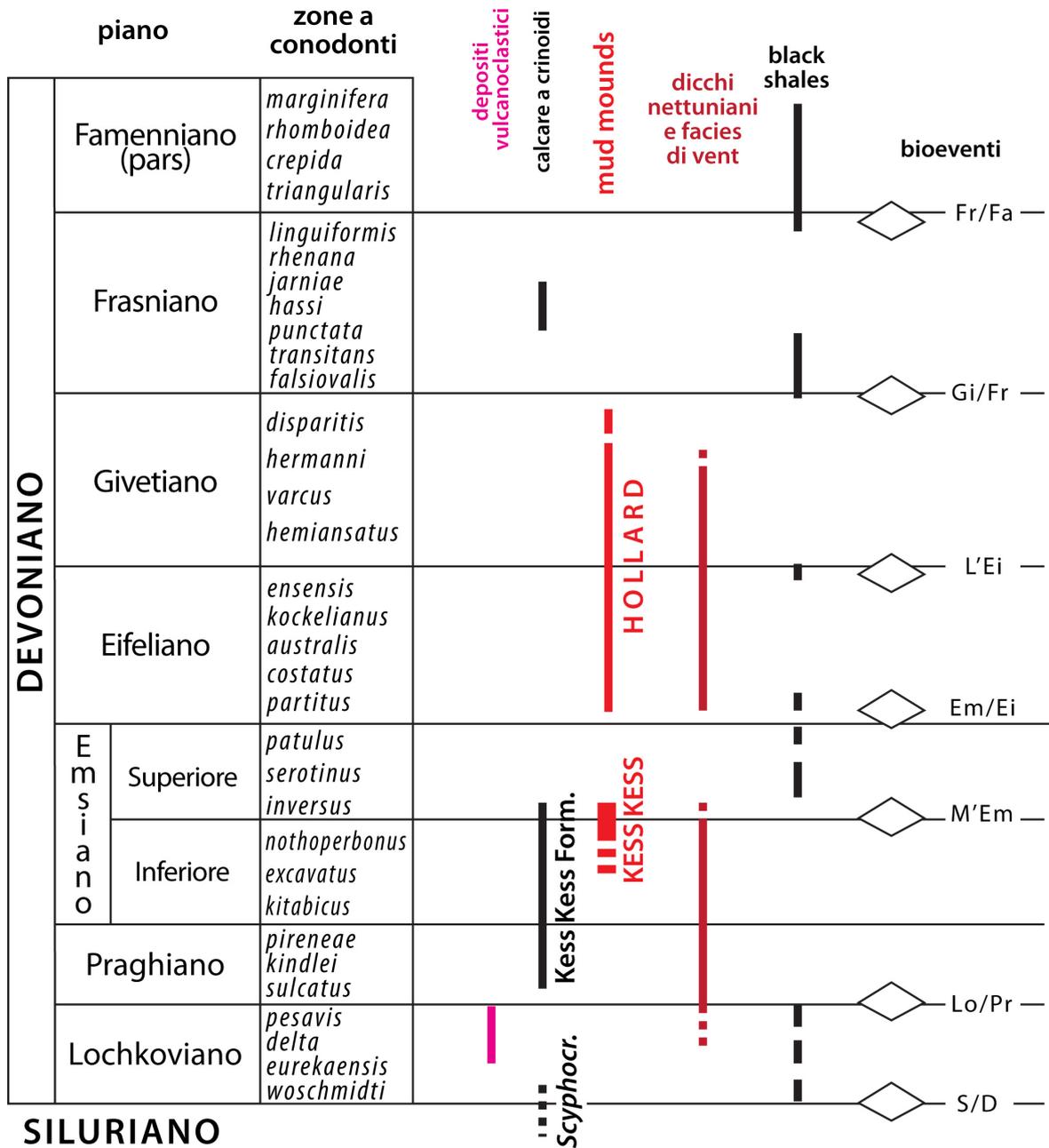


Fig. 2.13. Stratigrafia del massiccio di Hamar Laghdad sulla base delle zone a conodonti (da Brachert et al., 1992; Peckmann et al., 1999).

3. ARCHITETTURA, STRATIGRAFIA E FACIES DEI KESS-KESS MOUND E DELL'HOLLARD MOUND

3.1. I mud mound Kess-Kess (Emisiano)

I mud mound devoniani del Nord Africa sono tra le più spettacolari biocostruzioni carbonatiche del mondo. Sia nel Sahara algerino sia nell'Anti-Atlas del Marocco sono osservabili mud mound perfettamente riesumati nella loro originaria morfologia (Brachert *et al.*, 1992; Wendt, 1993; Wendt *et al.*, 1993, 1997; Kaufmann, 1996, 1997). Tra questi i più noti sono i mud mound del Devoniano inferiore dell'area di Hamar Laghdad nel Sud del Marocco. Queste enigmatiche strutture a forma conica vengono chiamate Kess-Kess, nome che deriva dal tradizionale recipiente a forma di cono rovesciato usato per cucinare il piatto nazionale del Marocco, il cuscus.

I mud mound Kess-Kess affiorano nella parte centrale e orientale del piccolo crinale di Hamar Laghdad, in un'area delle dimensioni di pochi chilometri. Brachert *et al.* (1992) hanno fornito una dettagliata mappatura di questi rilievi, individuandone 48, differenti in dimensione e forma (Fig. 3.1.).

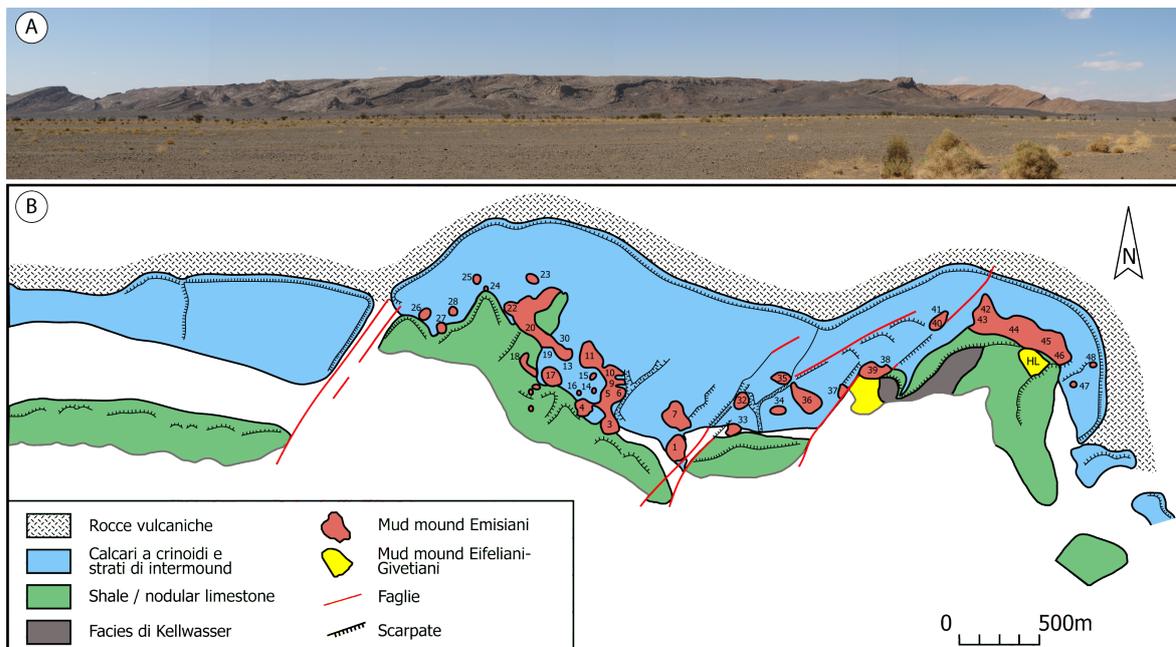


Fig. 3.1. A) veduta panoramica del lato meridionale del massiccio di Hamar Laghdad. B) mappa geologica di Hamar Laghdad, mostrandone l'ubicazione e la denominazione dei mud mound rilevati. Da Brachert *et al.* (1992), modificata.

Il clima arido e l'erosione differenziale ha liberato i mound dai sedimenti che li ricoprivano mostrando come dovevano apparire originariamente. Si tratta di uno spettacolo unico, sembra di passeggiare sul fondo di un mare Devoniano, circondati da enigmatici rilievi a forma di cono (Fig. 3.2.). La quasi totale mancanza di vegetazione, dovuta alle particolari condizioni climatiche ai margini del deserto del Sahara, ha reso ancora più straordinario lo spettacolo geologico. Sono in perfetta evidenza le superfici dei mound e gli strati sedimentari a loro correlati, offrendo una visione panoramica delle loro forme originarie e delle relazioni geometriche con i sedimenti ad essi associati. Molto raramente sono osservabili le strutture interne dei mound.



Fig. 3.2. Lato meridionale del massiccio di Hamar Laghdad, veduta di un gruppo di mud mound Kess-Kess.

Non sembra esistere una marcata organizzazione spaziale nella dislocazione dei mound (Fig. 3.1.). Tuttavia è osservabile una certa tendenza ad un loro allineamento E-W. Alcuni mound hanno una forma lenticolare piuttosto che circolare, con un allungamento in direzione NW-SE. (Fig. 3.1.).

Architettura

I Kess-Kess mound sono strutture coniche spesso disposte in gruppi o aggregati (Fig. 3.1. e 3.2.). In sezione trasversale rispetto la direzione di crescita i mound hanno forma da subcircolare ad ellittica, con un diametro massimo alla base di circa 150 m. L'altezza è piuttosto variabile e varia da alcuni metri fino ad un massimo di 50 m. Le scarpate sono molto acclivi, Joachimski (1986) ha misurato la loro inclinazione e ha messo in evidenza la notevole asimmetria di questi rilievi. L'inclinazione dei fianchi del lato Nord varia da 35 a 55°, mentre l'inclinazione dei fianchi sul lato meridionale è compresa tra 10 e 45° (Brachert *et al.*, 1992) (Fig. 3.1. e 3.3.).

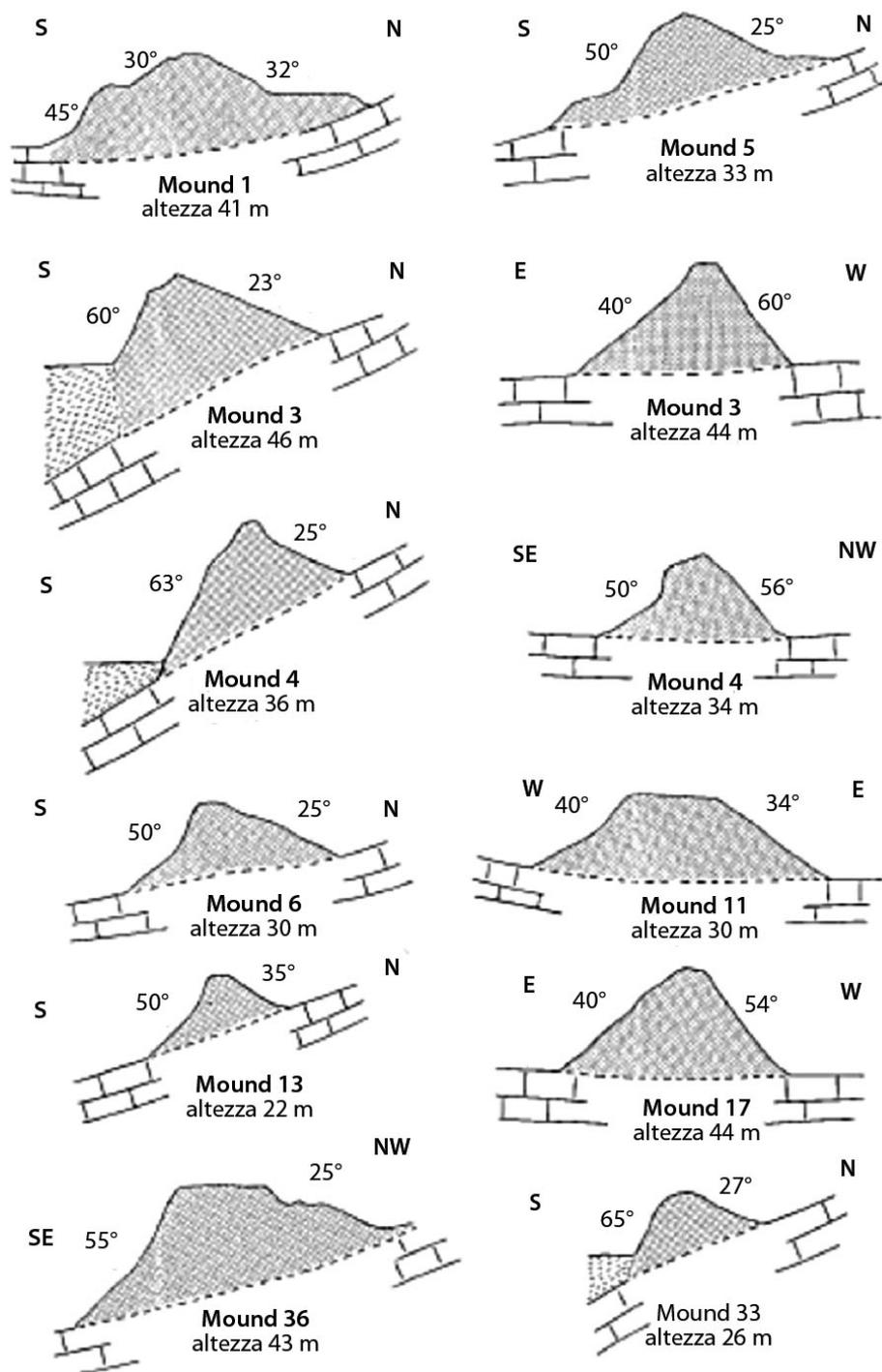


Fig. 3.3. Sezioni schematiche di alcuni Kess-Kess mound. Da notare una marcata asimmetria nel profilo dei rilievi con un'inclinazione dei fianchi che varia tra 23° e 65°. Da Brachert *et al.* (1992).

Le strutture geopetali dei mound sono parallele e coeve alla stratificazione della facies di intermound, ciò indica che l'inclinazione dei fianchi dei mound è originale e non ha subito variazioni a causa di fenomeni diagenetici. La struttura interna dei mound non è quasi mai osservabile, ciò poiché sono rarissime le sezioni longitudinali "naturali" di tali rilievi. Nei pochi casi osservati, il nucleo interno si presenta come un calcare massiccio, i livelli sovrastanti mostrano una stratificazione parallela alla superficie dei fianchi (Fig. 3.4.).



Fig. 3.4. Veduta del mound n°1 (secondo la numerazione di Brachert *et al.*, 1992) con parziale esposizione del nucleo. Si noti la stratificazione interna parallela ai fianchi del mound.

La relazione tra gli strati dei mound e degli intermound è di quattro tipi:

1. gli strati degli intermound a giacitura sub orizzontale si collegano agli strati fortemente inclinati che costituiscono i fianchi dei mound (Fig. 3.4. e 3.5.);
2. gli strati dei mound sono in downlap su gli strati degli intermound;
3. gli strati degli intermound giacciono in onlap sugli strati dei mound (Fig. 3.4. e 3.5.);
4. i calcari dei mound più massivi passano lateralmente a calcari degli intermound più sottili e ben stratificati (Fig. 3.5.).



Fig. 3.5. Veduta del mound n°33 (secondo la numerazione di Brachert *et al.*, 1992). E' possibile osservare che gli strati di intermound giacciono in onlap sugli strati del mound. Si noti il passaggio laterale tra strati che costituiscono i fianchi dei mound agli strati più sottili e ben stratificati degli intermound.

Stratigrafia

Calcari a crinoidi

Questa unità stratigrafica, che rappresenta la base della successione carbonatica, poggia in onlap sul rilievo vulcanoclastico ed è composta da strati massicci di calcari a crinoidi. Gli strati carbonatici inferiori contengono materiale vulcanico in forma di clasti a grana fine, pochi metri sopra la base di questa unità è affiora del calcare puro. La maggior parte dell'unità carbonatica è composta da frammenti di echinidi, con granulometria compresa tra la sabbia e la ghiaia fine, per lo più disarticolati, solo raramente sono osservabili steli relativamente integri. Oltre alla grande quantità di bioclasti a crinoidi i calcari contengono frammenti di gusci di brachiopodi, trilobiti, briozoi (briozoi fenestrati, ramificati, incrostanti su brachiopodi), e coralli (Thamnoporidi, e Favositidi). Sono presenti strati ad *Orthoceras* che in alcuni affioramenti, appaiono condensati e ricchi di incrostazioni ferrose indicando periodi a tasso di sedimentazione molto basso. Non sono state osservate talli di alghe calcaree. Questa unità alcune volte viene fratturata in blocchi da faglie con dislocamento verticale di alcuni metri. Inoltre dicchi riempiti di detrito crinoidale sono presenti nei sedimenti vulcanoclastici.

La litologia più comune è packstone-grainstone con letti ben stratificati a crinoidi, brachiopodi, briozoi e trilobiti, essa risulta pertanto facilmente distinguibile dalle facies di mound e intermound sovrastanti costituite essenzialmente da mudstone e wackestone a tentaculiti e coralli.

Strati di transizione

Tra l'unità dei calcari a crinoidi e le unità dei mud mound ed intermound si trova una zona di transizione dello spessore di pochi metri e ben stratificata. Tale unità è composta da mudstone-wackestone a piccoli bioclasti di tentaculiti e meno frequenti bioclasti a coralli (auloporidi e thamnoporidi), wackestone-packstone a crinoidi, e strati a coralli rugosa ed ortoceratidi.

Strutture tipo *sheet-crack* riempite da cementi isopaci e fango sono frequenti nei calcari di questa unità di transizione.

Le facies di mound e intermound

L'insieme delle facies carbonatiche dei mud mound e degli intermound costituisce la parte superiore della Formazione Kess-Kess. La facies di intermound, nettamente stratificata presenta uno spessore di circa 100 m. Nelle aree dei mound gli strati superficiali di intermound aumentano notevolmente il loro spessore a formare i tipici rilievi conici. Solo in pochi casi è visibile la struttura interna di queste biocostruzioni, ma sembra essere presente un pattern generale. Il primo strato aumenta di spessore, lo strato sovrastante anche, ma la sua area di massimo spessore non coincide con quello dello strato sottostante, ma è leggermente spostata lateralmente. Questo spostamento si ripete strato dopo strato, ma sempre nella stessa direzione fino al raggiungimento di un'altezza dell'ordine di 50 m (Fig. 3.6.).

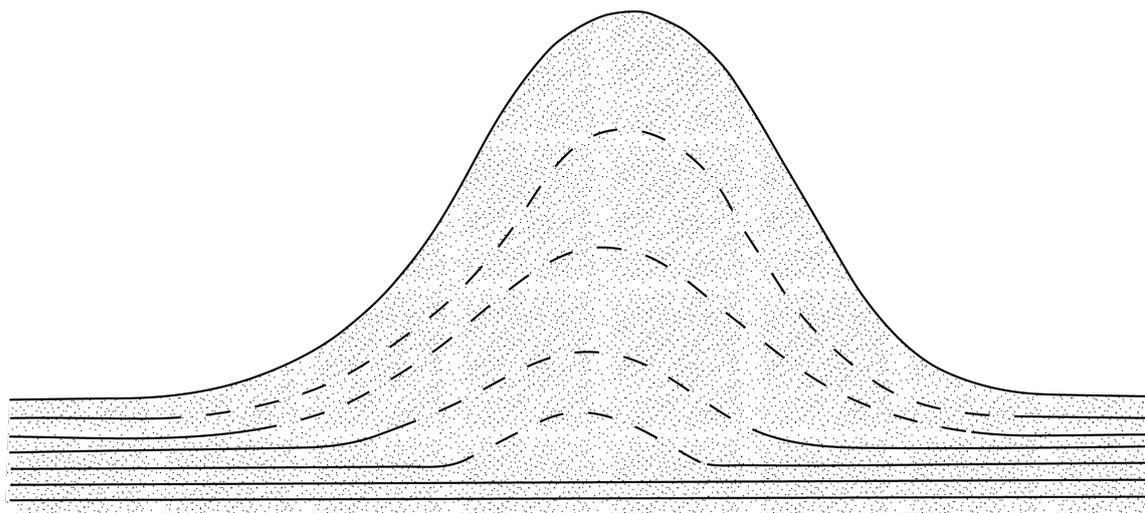


Fig. 3.6. Sezione longitudinale di un ipotetico mud mound. Gli strati superiori della facies di intermound aumentano di spessore a formare il mud mound. Le aree di massimo spessore degli strati tendono a migrare verso una direzione costante, costruendo rilievi conici asimmetrici. Da Hüssner (1985).

Nelle facies d'intermound lo spessore degli strati è dell'ordine di alcuni decimetri, in alcuni casi può raggiungere il metro. Negli strati sono osservabili sottili livelletti centimetrici distinguibili per la differente granulometria. Nella parte centrale della successione di mound sarebbe presente un lembo più o meno massiccio dello spessore di una decina di metri. Questo elemento massiccio appare alcune volte attraversato da superfici oblique alla stratificazione.

In generale le facies dei mound e degli intermound sono simili. La descrizione che segue è in accordo con quella di Brachert *et al.* (1992).

Le facies variano da mudstone a wackestone, con una fauna predominante a coralli allopodidi, thamnopodidi e favositidi, e una fauna accessoria a crinoidi, trilobiti, tentaculiti, brachiopodi e cefalopodi. La micrite, che in sezione sottile a causa della diagenesi appare microsparite, contiene una frazione scheletrica a grana fine costituita da frammenti di tentaculiti, carapaci di ostracodi, piccoli gasteropodi ed altri frammenti scheletrici. Packstone con lenti a tentaculiti e wackestone a trilobiti sono meno comuni. In generale la diversità specifica è maggiore nella parte bassa degli strati di intermound, dove prevalgono frammenti di echinodermi.

La scarsità di organismi costruttori rende molto problematiche queste "biocostruzioni", in particolare è molto difficile comprendere i meccanismi che hanno permesso la crescita di strutture costituite principalmente da fango carbonatico con morfologie a fianchi estremamente ripidi. Sia nelle facies dei mound sia in quelle di intermound non sono state mai osservate strutture sedimentarie correlabili a correnti da onda.

Una facies caratteristica e piuttosto frequente dei mound è costituita da cavità e fratture riempite da cemento sparitico e/o da sedimento. In genere queste cavità, disposte lungo allineamenti più o meno paralleli ai piani di stratificazione, vengono definite *stromatactis*. Dicchi nettuniani, riempiti da croste di cemento marino isopaco e da una modesta quantità di micrite, tagliano trasversalmente i mound, gli intermound ed i sottostanti calcari a crinoidi. Brachert *et al.* (1992) hanno rilevato le seguenti differenze di facies tra i mound e gli intermound:

- maggiore quantità di micrite nei mound rispetto agli intermound;
- i mudstone sono frequenti nei mound e rari negli intermound;

- i wackestone e packstone sono molto più frequenti nelle facies di intermound;
- i coralli auloporidi sono più comuni nei mound che nelle facies di intermound;
- i cementi sparitici che riempiono le fratture (*sheet cracks-like*) sono una componente importante nelle facies di intermound;
- i trilobiti (molto diversificati), tentaculiti ed ostracodi sono i più frequenti nelle facies di mound.

I Dicchi Nettuniani

Le rocce carbonatiche del Devoniano medio-inferiore di Hamar Laghdad sono frequentemente tagliate da dicchi nettuniani (Fig. 3.7.). Essi sono orientati prevalentemente NE-SW e connessi al sistema di faglie che taglia trasversalmente i mound, gli intermound ed i sottostanti calcari a crinoidi della Formazione Kess-Kess.

Nella maggior parte dei casi i dicchi seguono l'orientazione delle faglie tangenziali da N°50E a N60°E (Brachert 1986; Joachimski 1986). Solo pochi dicchi risultano associati ad una rete di faglie radiali. La larghezza dei dicchi varia da alcuni centimetri a 1 m. La loro origine marina è indicata dalla presenza di una fauna a conodonti, ortoceratidi, e rari stiliolinidi. Le fessure dei dicchi sembrano essere state create da faglie estensionali, successivamente riempite da sedimenti a grana fine, tra cui micrite e bioclasti della taglia del silt e della sabbia. Anche i cementi hanno contribuito in modo rilevante a colmare le fessure. La prima generazione di cementi mostra abito isopaco (a lama o fibroso), i cementi tardivi sono costituiti da calcite spatica.



Fig. 3.7. Dicco nettuniano nei calcari di intermound emisiani. Da notare le numerose cavità di tipo *stromatolites*.

Sono osservabili diverse generazioni di dicchi nettuniani. E' molto difficile distinguerli sulla base della litologia a causa dell'alterazione idrotermale di molti dicchi, con i sedimenti interni ed i cementi calcitici almeno parzialmente ricristallizzati (Fig. 3.7.). Molti dicchi hanno subito più fasi di apertura e successivo riempimento. Dati biostratigrafici a conodonti hanno messo in evidenza almeno cinque generazioni di dicchi nettuniani. I sedimenti più antichi dei dicchi contengono una fauna a conodonti dell'Emisiano superiore/Eifeliano inferiore. La seconda generazione è del Givetiano superiore/base Frasniano. Seguono i dicchi riempiti da sedimenti neri del Frasniano superiore e del Famenniano medio in *facies* Kellwasser. Quest'ultima generazione di dicchi con sedimenti finemente laminati e cementi stalattitici, indicherebbe una fase di diagenesi meteorica forse legata a fluttuazioni del livello del mare del Famenniano nell'area di Tafilalt.

In base a questi dati, i dicchi appaiono più giovani rispetto ai Kess-Kess mound. Pertanto l'assunzione che ci sia un nesso causale tra i mound della Formazione Kess-Kess e i dicchi nettuniani non può essere né verificata né negata (Fig. 3.8.).

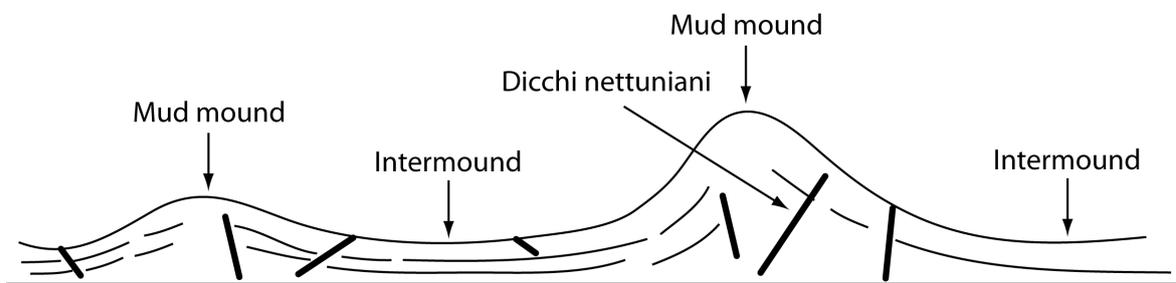


Fig. 3.8. Relazioni geometriche tra i mud mound, le facies coeve di intermound e i più giovani dicchi nettuniani. Da Wu & Chafetz (2002).

Le *stromatactis*

Anche se la natura e l'origine delle *stromatactis* non sono l'oggetto del presente lavoro, esse rappresentano una caratteristica fondamentale dei carbonati del Devoniano inferiore nell'area di Hamar Laghdad.

Queste particolari strutture sono state osservate in rocce carbonatiche dal Cambriano al Giurassico, tuttavia esse sono particolarmente comuni nei mound paleozoici (Bathurst 1982, Pratt 1982, Wallace 1987). Nonostante la loro ampia distribuzione e frequenza le cause della loro formazione sono incerte.

Le dimensioni delle *stromatactis* di Hamar Laghdad variano da alcuni millimetri a poche decine di centimetri. Esse sono distribuite casualmente nelle facies di mound e di intermound anche se mostrano una marcata tendenza ad allinearsi parallelamente ai piani di stratificazione (Fig. 3.7. e 3.9.).



Fig. 3.9. Tipica *stromatactis* con base piatta e tetto digitato (facies di mound nell'area di Hamar Laghdad).

Queste strutture sono caratterizzate da un fondo piatto e un tetto digitato e sono riempite da calcite spatica e/o da sedimenti carbonatici (Fig. 3.9. e 3.10.).

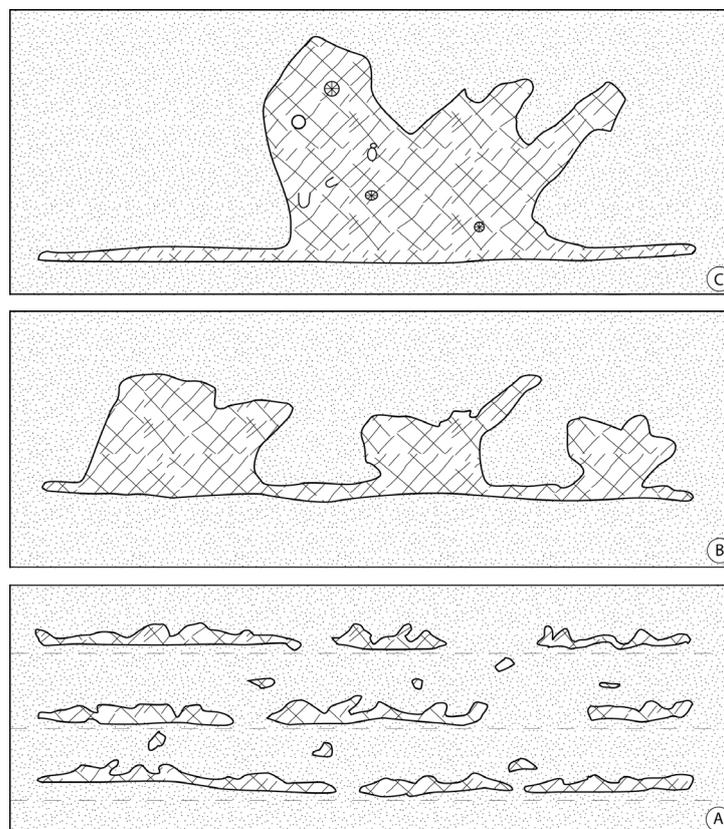


Fig. 3.10. Figura schematica illustrante le principali caratteristiche morfologiche delle *stromatactis*. A) solitamente le *stromatactis* sono allineate alla stratificazione. B) Tutte le unità mostrano una base piatta e tetto irregolare o digitato. C) *Stromatactis* con piccoli bioclasti sparsi nella calcite spatica. Da Hüssner (1985).

Sono stati distinti tre tipi morfologici di *stromatactis*, ognuno delle quali avrebbe una genesi differente. Il primo tipo, quello classico e probabilmente più frequente, con un fondo piatto e un tetto digitato (Fig. 3.9., 3.10. e 3.11.), doveva essersi formato quando organismi sconosciuti e privi di scheletro, che vivevano occupando delle cavità, morivano ed i loro corpi molli decadevano. I fanghi carbonatici semi-consolidati, mantenevano le cavità, anche se i tetti subivano un lieve collasso gravitativo formando la tipica forma digitata (Flajs & Hüssner, 1993). Il secondo tipo morfologico di *stromatactis* si sarebbe formato a causa dell'accumulo di piccoli scheletri (molluschi, brachiopodi e trilobiti; Fig. 3.11.). L'insieme di gusci creava un volume ad elevata porosità. Successivamente, con i processi diagenetici, i vuoti venivano riempiti da calcite spatica e gli scheletri subivano un processo di ricristallizzazione, il tutto oggi appare con una cavità allineata alla stratificazione e riempita da sparite. Il terzo tipo morfologico si formerebbe a causa della del ribaltamento post mortem di colonie di coralli tabulati (Fig. 3.11.). Il rovesciamento del calice dei coralli formerebbe la cavità col fondo piatto. Successivamente il *corallum* viene in parte disciolto, in parte ricristallizzato. Le cavità all'interno della colonia sono riempite da sparite. Il tutto assume ancora l'aspetto di una *stromatactis*.

I sopracitati tre tipi morfologici sono sempre allineati alla stratificazione e, considerato le genesi ipotizzate per i diversi tipi di *stromatactis* e la profondità del mare devoniano nell'area di Hamar Laghdad, è possibile che la formazione di queste strutture sia avvenuta preferenzialmente in seguito ad eventi di tempesta.

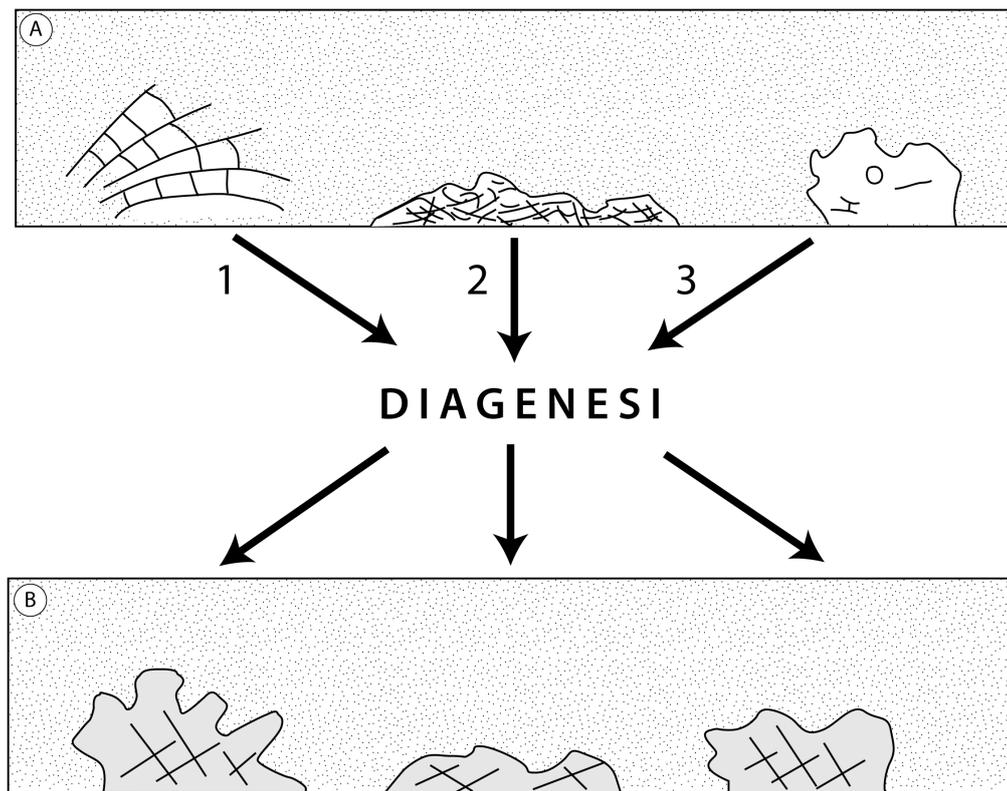


Fig. 3.11. Schema del modello di formazione dei tre tipi morfologici di *stromatactis*. A) La genesi sarebbe facilitata o innescata da un evento di tempesta: 1) rovesciamento di una colonia di coralli tabulati; 2) porosità da riparo creata dall'accumulo in massa di piccoli gusci; 3) un organismo privo di scheletro ingloba piccoli gusci. B) la diagenesi oblitera, con i fenomeni di dissoluzione e ricristallizzazione, gli elementi scheletrici. Il riempimento secondario di calcite spatica e la calcite di ricristallizzazione diventano indistinguibili, il tutto appare come una cavità con base piana e tetto digitato riempita da sparite. Da Hüssner (1985), modificato.

Il modello genetico presentato è stato elaborato per le *stromatactis* nell'area di Hamar Laghdad, pertanto esso non ha un carattere generale ed è fondato soltanto su ipotesi ragionevoli e pochi dati sperimentali.

Controllo tettonico nella distribuzione dei mud mound

I mud mound di Hamar Laghdad affiorano dove i sottostanti calcari a crinoidi raggiungono il massimo spessore (Brachert *et al.*, 1992). In generale sono allineati lungo due linee parallele che all'incirca definiscono il profilo del massiccio di Hamar Laghdad ed uniscono i punti in cui i sistemi di faglie radiali e tangenziali si incontrano. Nella parte centrale del massiccio i mound sono disposti a coppie (Fig. 3.12.). Spesso le faglie piane sono esposte e facilmente riconoscibili a causa dell'erosione che ha creato un sistema di scarpate (Fig. 3.14.), gole profonde pochi metri e fessure. Alcune faglie sono marcate da riempimento sedimentario (dicchi nettuniani). Questo modello è stato elaborato da Belka (1998) durante la predisposizione della carta geologica strutturale di Hamar Laghdad (Fig. 3.12.).

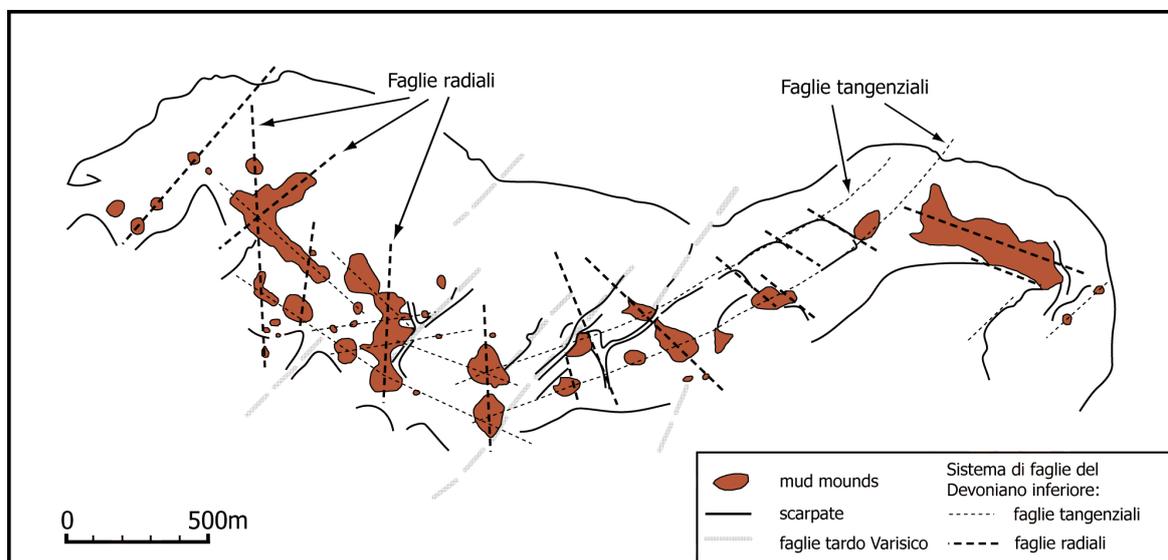


Fig. 3.12. Carta geologico-strutturale del massiccio di Hamar Laghdad mostrandone la distribuzione dei mud mound e le loro relazioni con la rete di faglie. Da Belka (1998).

L'età delle dislocazioni è stata dedotta dalle relazioni stratigrafiche con gli strati interessati e dall'età dei sedimenti nei dicchi nettuniani. Sono stati riconosciuti tre sistemi di faglie. Il primo mostra un caratteristico pattern radiale con faglie normali a direzioni divergenti SE, S e SO. Questo sistema radiale interseca una famiglia di faglie tangenziali (Fig. 3.12.) ed è circoscritto all'area di Hamar Laghdad, dove le faglie predominanti hanno direzione media N40°E e/o N60°E. Le dislocazioni N40° O costituiscono l'ultima e la più giovane famiglia di faglie (Fig. 3.12.). La maggior parte dei mound si sviluppa in corrispondenza dell'intersezione delle faglie radiali e tangenziali (Fig. 3.12. e 3.14.). Il network di faglie radiali e tangenziali può essere paragonato ad un sistema di fratture indotte termicamente da una intrusione laccolitica (Dzulynski, 1955) o da un sollevamento vulcanico (Withjack & Scheiner, 1987; Jackson & Pollard, 1990). Si può pertanto ipotizzare che l'origine della rete di faglie descritta sia collegata al sottostante corpo intrusivo della Formazione Kess-Kess. Dati cronostatigrafici indicano che il sistema di faglie radiale e tangenziale deve essere comparso durante l'Emsiano, poco prima della formazione dei mound. Le faglie

radiali e tangenziali sarebbero pertanto il prodotto dell'intrusione tettonica. La penecontemporanea risalita di fluidi idrotermali suggerirebbe che il sollevamento sia il risultato della riattivazione dei processi magmatici, spesso osservato nei batoliti e più volte ripetibile (Ramsay, 1989). Il sistema di faglie indicherebbe che il massiccio di Hamar Laghdad doveva trovarsi al di sopra del margine meridionale di una intrusione laccolitica circolare del diametro di almeno 3 km.

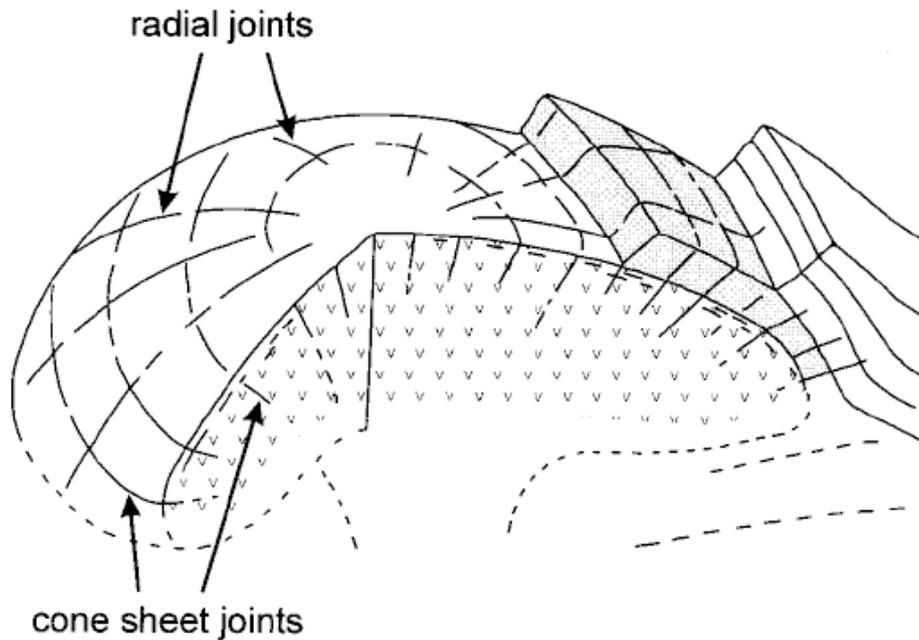


Fig. 3.13. Il *network* di fratture causato da un'intrusione laccolitica. Da Belka (1998); Dzulynski (1955).



Fig. 3.14. Mud mound n°7 (sensu Brachert *et al.*, 1992) affiorante nella parte centrale di Hamar Laghdad. Il mound, parzialmente eroso, si è sviluppato all'intersezione di faglie sinsedimentarie. Il piano della faglia radiale è ben visibile e forma una scarpata (freccie nere). La faglia tangenziale (freccie bianche) si vede nella parte bassa del mound.

3.2. Il mud mound Hollard (Eifeliano-Givetiano)

Il mud mound Hollard è situato nell'estremità orientale del massiccio di Hamar Laghdad, immediatamente a Sud del Kess-Kess mound n° 45 *sensu* Brachert *et al.*, 1992. (Fig. 3.1. e 3.15.).

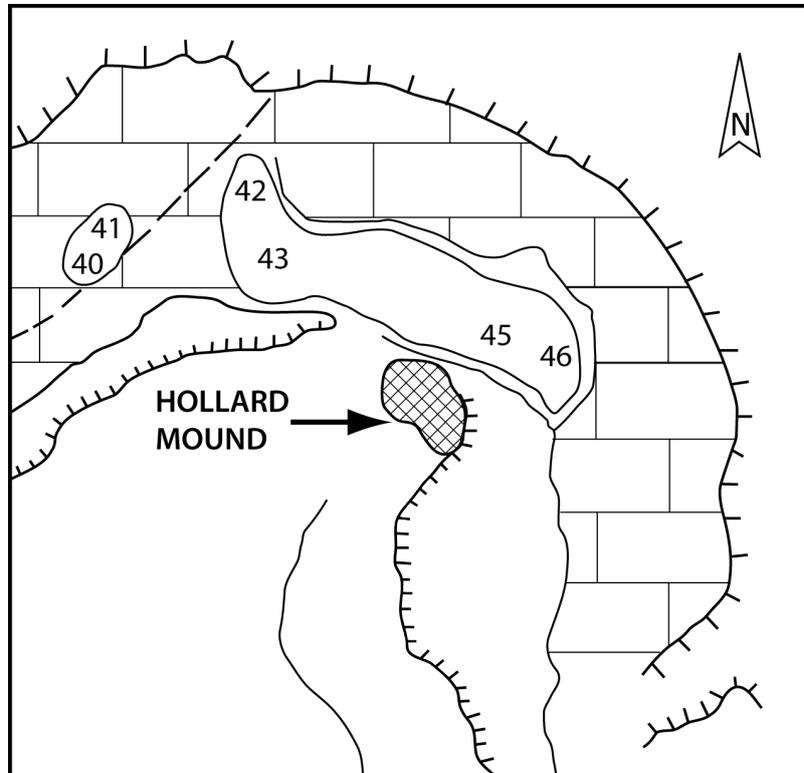


Fig. 3.15. Localizzazione dell'Hollard mound nell'estremità orientale dell'area di Hamar Laghdad. Da Peckmann *et al.* (1999).

Peckmann *et al.* (1999), sulla base di dati biostratigrafici a conodonti, sostengono che l'Hollard mound è più giovane dei mud mound Kess-Kess essendosi sviluppato circa 3 milioni di anni dopo, all'inizio dell'Eifeliano (Fig. 3.3. e 3.5.). L'Hollard mound rappresenta un mound di seconda generazione e differisce dai mud mound Kess-Kess non solo per età ma anche per i dati geochimici delle rocce carbonatiche che lo costituiscono (Mounji *et al.*, 1998; Peckmann *et al.*, 1999).

Architettura

L'Hollard mound può essere schematicamente suddiviso in cinque unità (Fig. 3.16.). L'unità 1 è costituita da un calcare fratturato che forma il nucleo centrale del mound. Esso è interessato da numerose faglie che hanno conferito ai calcari questo stato di fratturazione. Dalla base fino al top dell'unità 1 una zona di diversi metri è interessata da dicchi di riempimento, depositi e sedimenti influenzati da vent. Questo complesso carbonatico viene definito come facies di core, rispetto ai sedimenti "host" (fuori dal mound). L'unità 2 è formata da un sottile strato di calcare alternato ad argilliti, le unità 3, 4 e 5, che affiorano nella parte meridionale del mound e formano tre distinti corpi carbonatici fittamente stratificati. Lo spessore delle unità 3 e 4 aumenta in modo significativo verso il nucleo del mound. L'unità 3 si espande fino a 28 metri, l'unità 4 fino a 12 metri, per uno spessore totale di 40 metri. Non sono chiari i rapporti stratigrafici tra l'unità 1 e le unità 3 e 4.

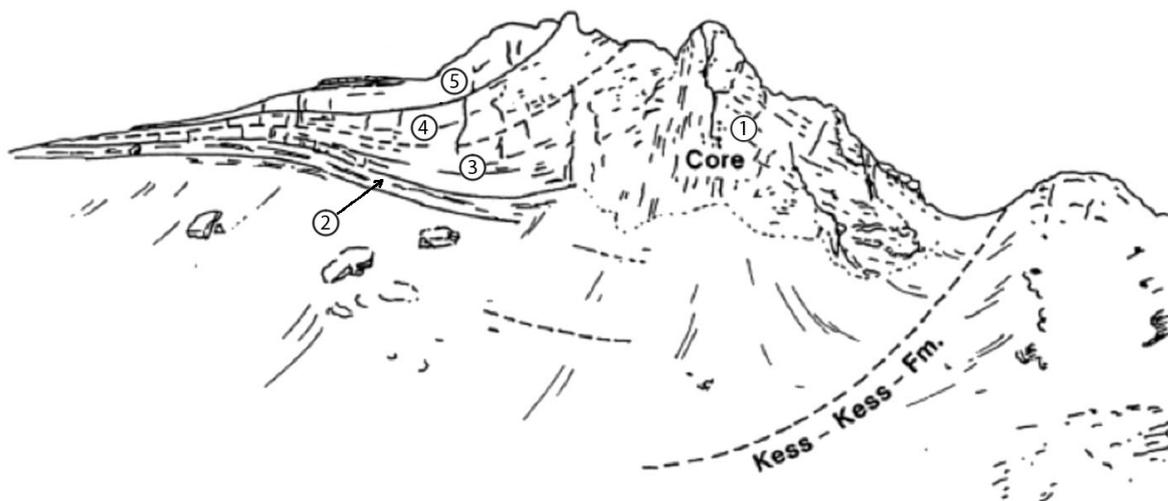


Fig. 3.16. Localizzazione dell'Hollard mound nell'estremità orientale dell'area di Hamar Laghdad. Da Peckmann *et al.* (1999).

Stratigrafia e Facies

La descrizione che segue si basa sul lavoro di Mounji *et al.*, 1999.

- Unità 1. Costituisce la facies di core caratterizzata dalla presenza di grandi bivalvi molto spesso articolati. Il calcare della facies di *core*, di colore grigio/ grigio scuro, è tagliato da dicchi nettuniani riempiti da cemento isopaco. Al microscopio ottico sono state riconosciute due microfacies. La microfacies 1a, che corrisponde al calcare di colore grigio, presenta una tessitura mudstone/wackestone e la matrice è costituita da microsparite uniforme (con dimensione dei cristalli tra 4 e 20 micron). I bioclasti, presenti in proporzioni piuttosto variabili, sono frammenti di auloporidi, tentaculiti, crinoidi, trilobiti, bivalvi, gasteropodi, e brachiopodi. Sono presenti cavità tipo *stromatactis*. Questa microfacies è molto simile alla microfacies presente nei Kess-Kess mound Emisiani. La microfacies 1b, che corrisponde al calcare grigio scuro, è costituita da microsparite fossilifera simile a quella della microfacies 1a, e sparite peloidale (cementi sparitici con corpi microsparitici a struttura peloidale) (Peckmann *et al.*, 1999).
- Unità 2. Si trova alla base della successione e giace in continuità stratigrafica sopra le argille emisiane. E' costituita da calcari e argille dello spessore di 6 metri, sottilmente stratificati. Il calcare è una microsparite bioturbata ricca in tentaculiti. Processi di slumping hanno interessato parte di questi strati.
- Unità 3. Simile all'unità 2, formata ancora da calcari e argille, è sottilmente stratificata e finemente gradata. Essa è costituita da un mudstone-wackestone a coralli auloporidi e thamnoporidi, con proporzioni variabili di frammenti scheletrici di tentaculiti, crinoidi, brachiopodi, trilobiti, spicole di spugne, gasteropodi e bivalvi. La matrice micritica è piuttosto uniforme.
- Unità 4. E' costituita da mudstone-wackestone fossiliferi come l'unità 3. Tra l'unità 3 e 4 affiorano strati argillosi per uno spessore di un metro (Fig. 3.16.). A Sud, alla base dell'unità, affiorano calcari in cui sono riconoscibili strutture tipo *tepee*. Non sono stati osservati cementi solitamente associati a questo tipo di strutture.
- Unità 5. E'costituita da mudstone-wackestone fossiliferi come le unità 3 e 4.

- Strati di copertura. Questi strati corrispondono a calcari finemente cristallizzati di colore rossastro, chiamati da Peckmann *et al.* (1999) calcari a *Pharciceras*.

3.3. Precedenti studi e principali modelli genetici proposti per i mud mound Kess-Kess

Menchikoff (1933), uno dei primi studiosi di questi affascinanti piccoli rilievi, riteneva che i mound fossero dei reef, ma sin dal momento della nascita la sua teoria non venne accettata dalla comunità scientifica. Roch (1934) li descrisse semplicemente come "phenomenes remarquables", formati dove i sottostanti strati carbonatici raggiungono il massimo spessore, senza però proporre una teoria sulla loro origine. Clariond (1935) li descrisse come "tumuli" vulcanici. Choubert *et al.* (1952) li definirono, seguendo l'idea Menchikoff, strutture recifali. Massa *et al.* (1965), nella loro analisi di facies piuttosto approfondita, riconobbero nei carbonati dei mud mound Kess-Kess la mancanza di stromatoporoidi e l'abbondanza di *stromatactis*. I lavori successivi di Alem & Gendrot (1968), HOLLARD (1963, 1967, 1968, 1974, 1981) forniscono una descrizione più o meno completa di questi rilievi più volte definiti "reef". Gendrot (1973) fu il primo a riconoscere la prevalenza della micrite nei mud mound dei Kess-Kess, egli individuò anche la presenza di coralli tabulata thamnoporoidi e auloporoidi in entrambe le facies di mound e intermound. Michard (1976) li assimila ai moderni "pinnacle reefs". Gli studi di Alberti (1969, 1980, 1981a, b, c, d, 1982a, b, 1983a, b) hanno riguardato principalmente la biostratigrafia e paleontologia, in particolare di trilobiti e tentaculiti. Hüssner, Flügel & Bracher in Brachert *et al.* (1992) hanno effettuato un attento studio sulle microfacies fornendo un'ampia documentazione sulla microfauna dei mound. Montenat *et al.* (1996) hanno proposto un modello per la genesi dei mound fondamentalmente basato sull'idea che la formazione di questi rilievi fosse molto favorita nelle aree di fossa tettonica.

Utilizzando un approccio geochimico, Belka (1998), Mounji *et al.* (1998), Peckmann *et al.* (1999) hanno indipendentemente proposto un modello genetico dei mud mound che prevede la presenza di vent idrotermali sul fondo del mare.

Brachert *et al.* (1992)

La descrizione litologica e paleontologica più completa dei mud mound di Hamar Laghdad è stata data da Brachert *et al.* (1992). Essi hanno anche redatto un'affidabile carta geologica dell'area nella quale riportano con grande precisione la distribuzione dei mound (Fig. 3.1.), le loro litologie, le microfacies ed il contenuto faunistico. Gli Autori affermano che i processi genetici che hanno portato alla formazione dei mound sono controllati da fattori estrinseci ed intrinseci. Tra i fattori estrinseci essi indicano correnti marine unidirezionali, eventi di tempesta ripetuti e fluttuazioni del livello del mare. I fattori intrinseci sarebbero fattori biologici causati dalla crescita preferenziale di organismi particolarmente adattati alle particolari condizioni ecologiche sulle superfici dei mound come a coralli tabulati auloporoidi. Brachert *et al.* (1992) hanno messo in evidenza la totale assenza di attività legante da parte di organismi come alghe calcaree e stromatoporoidi e lo scarso rilievo dell'attività incrostante dei tabulati thamnoporoidi, irrilevante per lo sviluppo dei mound. Gli Autori ritennero invece che la cementazione sinsedimentaria delle scarpate avesse avuto un ruolo primario nell'impedire la ridistribuzione dei fini sedimenti carbonatici durante le frequenti tempeste registrate nei sedimenti a gradazione inversa. La causa della cementazione fu attribuita in parte all'abbondanza di frammenti di colonie auloporoidi che avrebbero indotto una ampia cementazione inter-scheletrica.

In conclusione essi affermano che, durante lo sviluppo dei mound, l'accumulo di sedimenti bioclastici parautoctoni e delle micriti, causato dai frequenti eventi di tempesta, verrebbe consolidato *in situ* da un fenomeno di cementazione sinsedimentaria delle scarpate.

Belka 1995

In un lavoro preliminare Belka (1995) sostenne che i mud mound di Hamar Laghdad, si svilupparono in un'area ad alta concentrazione di vent idrotermali. Questa ipotesi fu parzialmente condivisa da Mounji *et al.* (1996), il quale sostenne, sulla base di preliminari analisi isotopiche, che i Kess-Kess mound formavano strutture tipo "mud vulcano", poiché al loro interno non presentano un canale centrale ma piuttosto notevoli quantità di fango carbonatico. Tale modello fu contestato essendo i Kess-Kess mound collegati ad un alto strutturale creato dall'attività vulcanica sottomarina durante il Devoniano inferiore. Anche se questo rilievo non costituisce un'importante elevazione batimetrica (Fig. 3.17. A, B), esso offrì condizioni favorevoli allo sviluppo degli organismi bentonici che hanno dato origine alla rilevante sedimentazione carbonatica durante il Devoniano inferiore.

Non è ancora stata chiarita la causa dell'intensa colonizzazione a crinoidi, anche se sembra probabile che essa sia stata agevolata dalle emissioni vulcaniche o dalla più vigorosa circolazione delle acque marine sul fondo. A sostegno di quest'ultima ipotesi bisogna ricordare che i dati isotopici indicano un'origine marina per i cementi primari dei calcari a crinoidi (Mounji *et al.*, 1996).

Belka 1998

Belka in un lavoro del 1998 formula due ipotesi per chiarire l'origine dei mud mound marocchini:

1. La precipitazione della micrite è stata favorita dalla risalita di fluidi idrotermali attraverso condotti collegati ad un sistema di faglie, sui quali si sono sviluppati i mound.

Sulla base delle analisi strutturali del massiccio di Hamar Laghdad egli riconosce tre sistemi di faglie:

1. un sistema di faglie normali radiali ad alto angolo;
2. un sistema di faglie tangenziali;
3. un sistema di faglie più giovane, di età varisica.

I primi due sistemi di faglie si sono originati durante il Devoniano inferiore (Emsiano), come risultato di fratture generate termicamente da un sollevamento a cupola causato da una sottostante intrusione laccolitica. La distribuzione spaziale dei mound indica una loro stretta connessione con la rete di faglie ad andamento radiale e tangenziale e in particolare con i "cross joints" cioè i punti dove s'incontrano i due sistemi di faglie che servirono come condotti per la migrazione di fluidi idrotermali dal fondo del mare (Fig. 3.17. C). L'attività idrotermale sarebbe durata a episodi discontinui fino al Famenario, ma solo durante l'Emsiano i vent furono i siti di una intensa colonizzazione faunistica e di una estesa produzione di carbonato autigeno in seguito all'espulsione dei fluidi (Ritger *et al.* 1987; Gaillard *et al.* 1992; Rio *et al.* 1992). A conferma di tale modello Belka (1998) riporta i valori delle REE e dai rapporti isotopici dell'ossigeno ottenuti dalle analisi delle micriti dei mound.

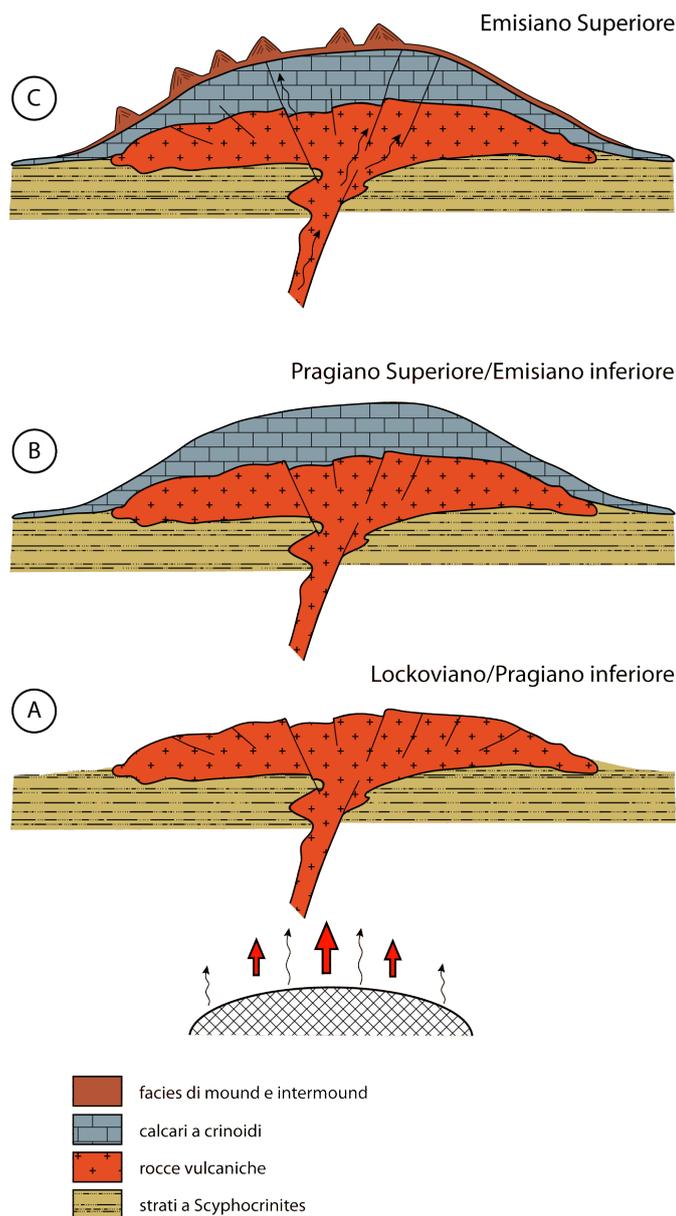


Fig. 3.17. Modello di Belka (1998) per spiegare la genesi dei mud mound Kess-Kess: A) eruzione sottomarina basaltica; B) Intensa colonizzazione di crinoidi e formazione di spessi strati di packstone a crinoidi; C) Formazione del paleorilievo a forma di duomo in seguito alla riattivazione della sottostante sorgente magmatica, risalita dei fluidi idrotermali, formazione dei mound carbonatici nei siti dove si concentravano i vent.

2. Lo sviluppo dei mound carbonatici è stato favorito dalla risalita di fluidi con una rilevante componente di metano termogenico, che, attraverso la sua ossidazione aerobica prodotta da metabolismo batterico, ha indotto la precipitazione della micrite.

Nel secondo modello Belka (1998) ipotizza che i fluidi idrotermali non abbiano rappresentato l'unico processo per la produzione dei carbonati microcristallini. Egli afferma che la maggior parte dei campioni studiati risultano impoveriti in ^{13}C e ciò suggerirebbe l'esistenza di una fonte supplementare di carbonio, molto probabilmente costituita dal metano termogenico contenuto nei fluidi. Il processo che avrebbe indotto la precipitazione della micrite e la sua contemporanea litificazione sarebbe stato l'ossidazione aerobica del metano. Essa sarebbe avvenuta in corrispondenza o al disotto dell'interfaccia acqua-sedimento, nella parte aerobica del sedimento. Batteri eterotrofi aerobici possono

ossidare molti composti di carbonio (Monty 1995). Il loro ruolo è importante anche perché possono degradare le sostanze organiche, processo che favorisce ulteriormente la precipitazione di carbonati. Come negli ambienti attuali colonie microbiche si devono essere sviluppate nell'area di Hamar Laghdad nei siti di emanazione dei fluidi idrotermali. Il metabolismo batterico indusse quindi la precipitazione carbonatica con volumi di micrite inizialmente piuttosto ridotti e localizzati. Contestualmente la condizione aerobica nella parte superficiale dei sedimenti ha favorito la loro colonizzazione da parte un'abbondante fauna bentonica che ha incrementato notevolmente la produzione di carbonati bioclastici e con il decadimento della materia organica associata ha ulteriormente favorito la deposizione di micrite.

Mounji et al. (1998)

Anche questi autori correlano la formazione dei mound a vent idrotermali sul fondo del mare, attribuendo la lieve asimmetria delle loro geometrie coniche alla presenza costante di una corrente unidirezionale durante il venting idrotermale (Fig. 3.18.). L'acqua marina, infiltrandosi nella successione delle rocce sedimentarie e vulcaniche, si sarebbe riscaldata e sarebbe stata spinta verso l'alto dal flusso idrotermale, dove avrebbe contribuito alla precipitazione di gran della micrite che forma i calcari dei mud mound e degli intermound (Fig. 3.18.). Gli autori, pur non escludendo una mediazione batterica nella precipitazione carbonatica, affermano che non vi sono chiare evidenze micromorfologiche di controllo biotico, come la tessitura peloidale della micrite o la presenza di tracce o forme che possono essere identificate come fossili di batteri.

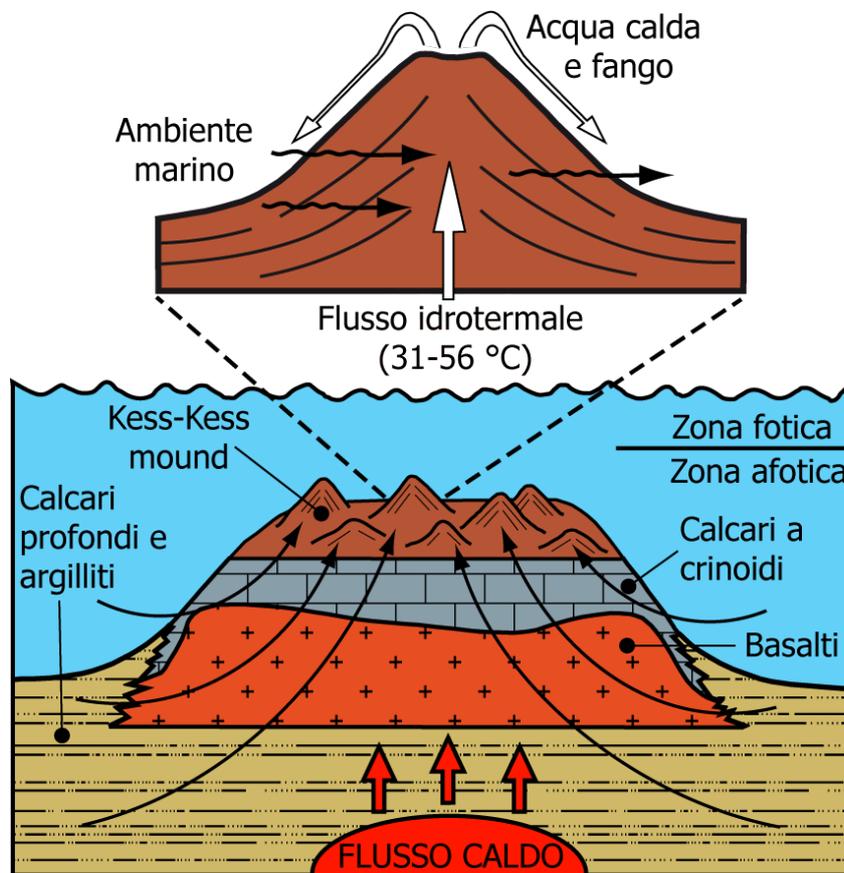


Fig. 3.18. Modello proposto da Mounji et al. (1998) per spiegare la litologia, l'architettura e la geochimica dei Kess-Kess mound.

Mounji *et al.* (1998) affermano che la cementazione marina precoce dei mound è testimoniata dalla presenza di croste di cemento marino primario in tutti i tipi di cavità, principalmente nelle *stromatactis* e in misura minore nelle fratture sinsedimentarie nettuniane del tardo Emisiano. I dati isotopici della microsparite, confrontati con quelli relativi ai cementi marini primari, indicherebbero una chiara differenza genetica tra i due carbonati. L'origine della micrite non sarebbe marina ma da fluidi idrotermali. Lo sviluppo dei mound avrebbe sarebbe causato quindi da due processi, precipitazione della micrite/microsparite via fluidi idrotermali e cementazione delle cavità e interstizi in ambiente marino.

3.4. I mud mound Kess-Kess campionati

Il lavoro di campagna è si è sviluppato in due fasi:

1. Verifica della carta geologica dell'area di del massiccio di Hamar Laghdad predisposta da Brachert *et al.* (1992) e individuazione dei mound rilevati da questi Autori.
2. Scelta e campionamento dei mound più significativi.

Sono stati raccolti 90 campioni. I mound selezionati sono stati campionati lungo due transetti, orizzontale e verticale. Sono state campionate anche alcune aree di intermound. La raccolta è stata integrata da alcuni campioni provenienti dalla collezione del Prof. Joachim Reitner dell'Università di Göttingen, Germania. Si tratta di facies carbonatiche dei mud mound Kess-Kess, e facies carbonatiche provenienti dal nucleo del mud mound Hollar.

Di seguito viene data una breve descrizione dei mud mound campionati, inclusa la loro geometria, le relazioni tra gli strati, le litologie e i biota riconosciuti in campagna.

Mound n°36

Il mound n°36 è situato nella parte centro orientale del massiccio di Hamar Laghdad (Fig. 3.1.). Esso, insieme al Kess-Kess mound n°1 e 24, è uno dei pochi mud mound in cui è visibile la struttura interna. La morfologia di questo mound è conica con una base a forma di ellissoide, presenta una forte asimmetria dei fianchi e un'altezza di circa 43m. Il fianco settentrionale, parzialmente eroso, mostra un'inclinazione di circa 25°, mentre il fianco meridionale, interessato da un'erosione più intensa, esibisce un'inclinazione di circa 56° (Fig. 3.19.). Sul versante meridionale è in parte visibile il nucleo interno che si presenta più massiccio e compatto rispetto agli strati esterni. Sul lato settentrionale sono visibili gran parte degli gli strati che componevano il mound; qui essi passano alle facies di intermound. Numerose cavità di tipo *stromatactis* sono state osservate negli strati più esterni del versante settentrionale e sugli strati di intermound. Sul campo sono stati riconosciuti i seguenti biota: bivalvi, brachiopodi, coralli rugosa e tabulata (auloporidi, favositidi e thamnoporidi), cefalopodi (ammoniti ed ortoceras), echinodermi e trilobiti. Nelle vicinanze di questo mound sono presenti numerosi dicchi nettuniani.

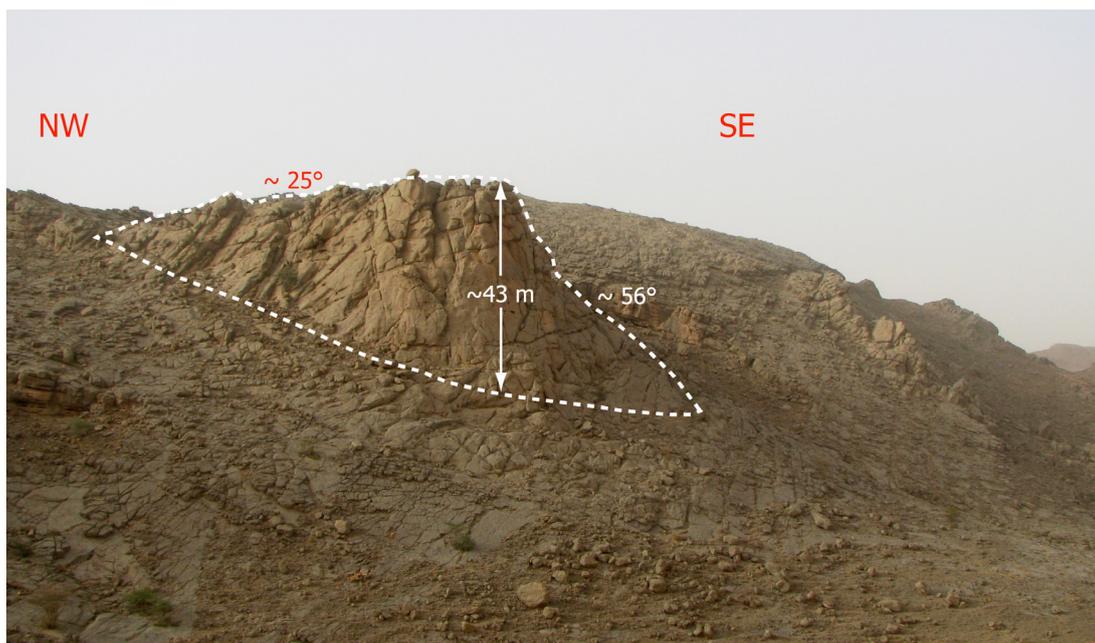


Fig. 3.19. Il mound n°36 visto dal lato occidentale dell'area di Hamar Laghdad. La linea tratteggiata segna la morfologia residua del mound. Sono indicate le inclinazioni dei fianchi e l'altezza.

Da questo mud mound lungo il fianco settentrionale sono stati raccolti 14 campioni con un intervallo di campionatura di circa 3m (Fig. 3.20.).



Fig. 3.20. Ubicazione dei campioni prelevati lungo il fianco meridionale del mound n°36.

Mound n°27

Il mound n°27 si trova nella parte occidentale del massiccio di Hamar Laghdad (Fig. 3.1.) e presenta una morfologia conica con base circolare e altezza di circa 21 m. Il fianco orientale è parzialmente coperto da sedimenti marnosi e argillosi e presenta un'inclinazione di circa 28°, mentre il fianco occidentale ha un'inclinazione di circa 34° ed è leggermente eroso (Fig. 3.21.). La buona conservazione degli strati superficiali non permette l'osserva-

zione del nucleo.

Sui fianchi del mound e sugli strati d'intermound sono osservabili sia dicchi nettuniani, sia numerose cavità di tipo *stromatactis*. Esse si dispongono lungo allineamenti più o meno paralleli ai piani di stratificazione. Sul campo sono stati riconosciuti i seguenti biota: bivalvi, brachiopodi, coralli rugosa e tabulata (auloporidi, favositidi e thamnoporidi), cefalopodi (ammoniti ed ortoceras), echinodermi e trilobiti.

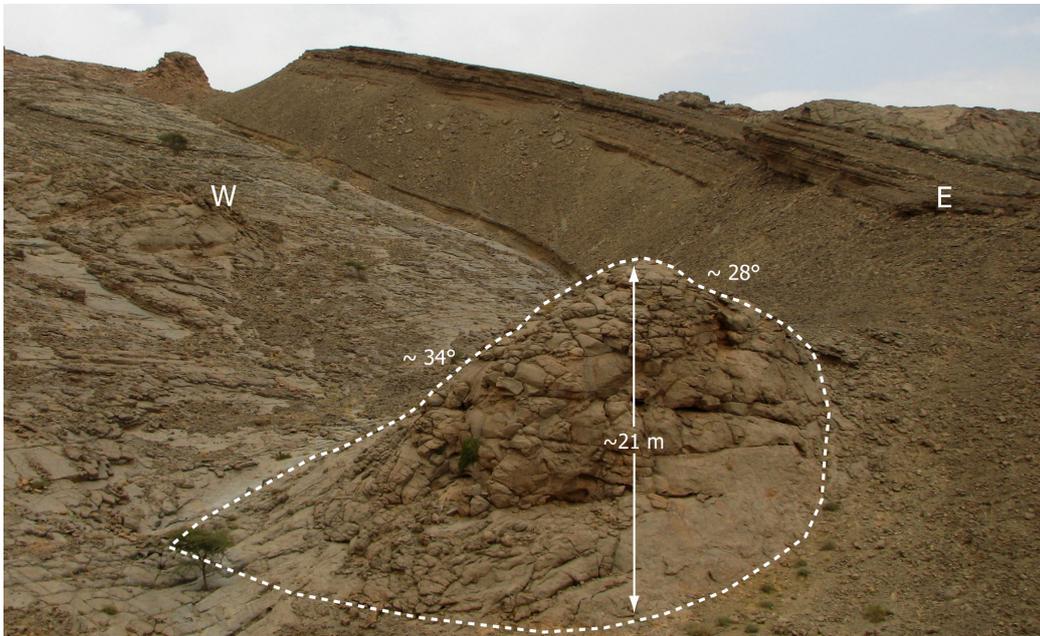


Fig. 3.21. Il mound n°36 visto dal lato meridionale dell'area di Hamar Laghdad. La linea tratteggiata segna la morfologia attuale del mud mound. Inoltre sono riportate le inclinazioni dei fianchi e l'altezza.

Lungo il fianco occidentale di questo mud mound sono stati prelevati 7 campioni con un intervallo di campionatura di circa 3 m (Fig. 3.22.).



Fig. 3.22. Ubicazione dei campioni prelevati lungo il fianco occidentale del mound n°27.

Mound n°11

Il mound n°11 è situato nella parte centrale del massiccio di Hamar Laghdad (Fig. 3.1.). L'altezza attuale è di circa 43 m, e i fianchi sono asimmetrici. Il versante orientale ha un'inclinazione di circa 34°, mentre il lato occidentale, presenta un'inclinazione di circa 40° (Fig. 3.23.). I fianchi di questo mound sono interessati da numerosi dicchi nettuniani di dimensioni ragguardevoli (larghezze sovente superiori agli 80 cm). L'erosione, piuttosto modesta, ha ridotto la parte sommitale del cono conferendogli una forma schiacciata, ma non permette l'osservazione del nucleo. Anche in questo caso, sia gli strati del mound sia quelli di intermound sono ricchi di cavità di tipo *stromatactis* e di frammenti di bivalvi, brachiopodi, coralli rugosa e tabulata (auloporidi, favositidi e thamnoporidi), cefalopodi (ammoniti ed ortoceras), echinodermi e trilobiti.



Fig. 3.23. Il mound n°11 visto dal lato meridionale. La linea tratteggiata segna la morfologia attuale del mound. Sono riportate le inclinazioni dei fianchi e l'altezza.

Considerato lo stato di conservazione di questo mound, si è deciso di campionare il versante orientale, che è meno interessato dalla fratturazione dei dicchi nettuniani. Lungo questo fianco sono stati prelevati 10 campioni, e 2 campioni della facies di intermound adiacente (Fig. 3.24.).



Fig. 3.24. Ubicazione dei campioni prelevati lungo il fianco orientale del mound n°11, e di uno dei campioni della facies di intermound.

Facies di Intermound

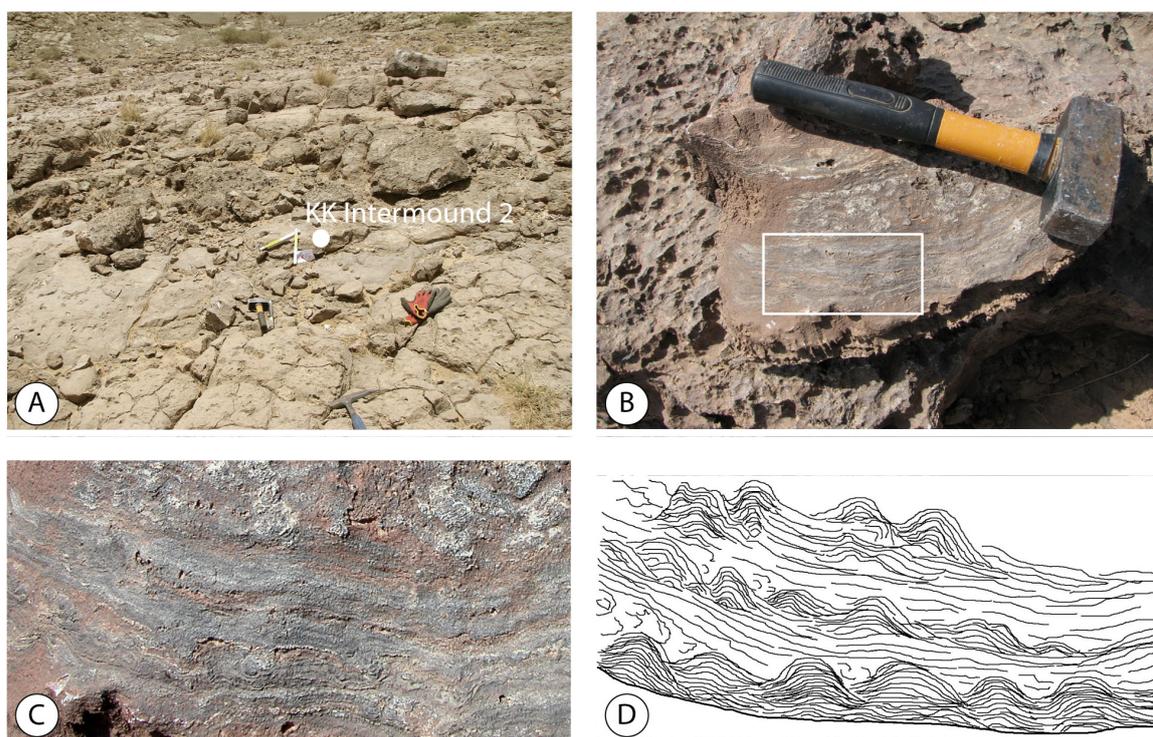


Fig. 3.25. A) localizzazione del campione di intermound 2, tra il mud mound Kess-Kess n°10 e 11. B) il campione prelevato alla mesoscala. Il riquadro indica il particolare riportato in C. C) particolare nel quale si possono osservare le sottili e molto ondulate laminazioni stromatolitiche che danno origine a delle strutture microcollonari. D) ricostruzione grafica delle sottili laminazioni stromatolitiche.

I carbonati che costituiscono gli intermound sono molto simili a quelli di mound. Anche quest'ultimi sono infatti ricchi di cavità di tipo *stromatactis*, disposte lungo allineamenti più o meno paralleli ai piani di stratificazione, e di dicchi nettuniani di varie dimensioni (centimetriche/metriche), riempiti da croste di cemento marino isopaco e da una piccola quantità di micrite. Anche in questo caso i biota riconosciuti in campagna sono bivalvi, brachiopodi, coralli rugosi e tabulati (auloporidi, favositidi e thamnoporidi), cefalopodi (ammoniti ed ortoceratidi), echinodermi e trilobiti.

I campioni della facies di intermound sono stati raccolti lungo tutto il massiccio di Hamar Laghdad. Di particolare interesse è risultato il campione raccolto in prossimità del mound n°11 (Fig. 3.1., 3.24.), e quello prelevato tra mound n°10 e 11 (Fig. 3.1., 3.25.). Alla mesoscala, entrambi i campioni mostrano delle sottili laminazioni alternativamente chiare scure di tipo stromatolitico. Queste laminazioni formano delle microcolonne a scala sub centrimetrica/centimetrica. La facies di intermound si presenta ben stratificata, ed alcune volte è attraversata da fratture oblique alla stratificazione, *sheet cracks-like*. Queste fratture, che rappresentano l'elemento principale delle facies di intermound, sono riempite da cementi sparitici e/o da sedimento.

4. I COLD SEEP E GLI HYDROTHERMAL VENT

4.1. Introduzione

Caratteristici sistemi di circolazione di fluidi si impostano lungo le fratture e le faglie della crosta oceanica e lungo i margini delle placche attive e passive. Per esempio lungo le dorsali medio oceaniche fuoriescono fluidi che possono generare sedimenti dalla composizione molto eterogenea. Questo fenomeno dà origine a due distinti fenomeni, gli *hydrothermal vent* e ai *cold seep*. I primi formano massicci depositi di solfuro, mentre i secondi depositano carbonati autigeni con valori impoveriti di ^{13}C . Entrambi gli ecosistemi sono caratterizzati da una ricca e caratteristica micro e macrofauna sottomarina (comunità di batteri e archea, policheti, bivalvi, gasteropodi, crostacei e pesci, ecc.) (Fig. 4.1.).



Fig. 4.1. *Tubeworms*, coralli molli e mitili chemiosintetici in un seep a 3000 metri di profondità nella Florida Escarpment Eelpouts. Da NOAA Ocean Explorer.



Fig. 4.2. Densa colonia di bivalvi del genere *Bathymodiolus childressi* associata a microbi chemiosintetici che colonizzano il fondo del mare in *cold seep* nel Golfo del Messico. Da http://en.wikipedia.org/wiki/Cold_seep#Biology

Il primo *hydrothermal vent* fu scoperto nel 1977 da Corliss, van Andel ed Ballard, ricercatori di geologia marina, a bordo del batiscafo Alvin al largo delle Galapagos a 2600 metri di profondità (Lonsdale, 1977). Il primo *cold seep* è stato identificato nel 1984 da Paull nel golfo del Messico. Da allora l'esplorazione delle profondità marine ha rivelato numerosi *vent* e *seep* in diversi contesti geologici dai tropici ai poli (Campbell, 2006) (Fig. 4.3.). I geologi avevano previsto l'esistenza di fenomeni di questo genere, ed accolsero la scoperta di questi flussi sul fondo del mare come una conferma del modello della tettonica a placche. I biologi restarono invece sorpresi dalla ricchezza e diversità della biomassa che prosperava in corrispondenza di queste manifestazioni di vulcanismo secondario. Fino ad allora i fondali oceanici erano stati considerati pressoché sterili, troppo lontani dalla zona fotica per poter ospitare ecosistemi floridi. Ben presto ci rese conto tali ecosistemi si basano sulla chemiosintesi e non sulla fotosintesi.

In realtà, sia livello geologico sia chimico, gli *hydrothermal vent* e *cold seep* hanno ben poco in comune. I fluidi, ricchi in metano, emessi dai *cold seeps* non derivano da fenomeni vulcanici e le loro temperature sono simili a quelle comunemente riscontrate nei fondali marini (pochi gradi sopra lo zero). Una caratteristica invece che accomuna gli *hydrothermal vent* e i *cold seep* consiste nel fatto che, sia i fluidi idrotermali, sia gli idrocarburi emessi, supportano le comunità biologiche chemiotrofiche composte prevalentemente da batteri e metazoi di mare profondo (Fig. 4.1. e 4.2.).

Infine, a differenza degli *hydrothermal vent*, che sono causati da fenomeni geologici vio-

lenti, incostanti ed effimeri, i *cold seep* sono stabili e duraturi. I primi “vivono” per poche decine di anni, mentre i *cold seep* perdurano stabilmente per centinaia di anni.

Attualmente gli *hydrothermal vent* e gli *hydrocarbon cold seep* sono diventati uno degli argomenti più affascinanti della ricerca nelle scienze del mare, geobiologiche ed astrobiologiche. Lo studio di questi ecosistemi richiede un approccio multidisciplinare che interessa l’oceanografia, la geofisica, la geologia, la paleontologia, la biologia e la biogeochimica.

4.2. I *cold seep*

I *cold seep* sono costituiti da fluidi di composti ridotti (metano, idrogeno solforato e altri idrocarburi) che dalle profondità della terra risalgono fino al fondale marino, con differenze di temperatura rispetto all’ambiente marino circostante minime o assenti. Comunità microbiche chemiosintetiche sviluppano reazioni biogeochimiche che utilizzano i composti ridotti per sintetizzare i composti organici. La produzione primaria è dunque basata sulla chemiosintesi e genera nei *cold seep* caratteristiche forme di vita, molto simili a quelle che si trovano negli *hydrothermal vent*.

Per formarsi i *cold seep* richiedono complesse condizioni geologiche e biologiche, tra cui, lo stress tettonico che crea i percorsi per i fluidi, la presenza di materia organica e attività microbica/geotermica per la genesi del metano e di altri idrocarburi, ed infine la presenza di comunità di organismi chemiotrofici che ossidano i composti ridotti emessi dalle sorgenti.

I *cold seep* sono stati approfonditamente studiati in quanto elementi di collegamento tra l’idrosfera, la litosfera e la biosfera. La scoperta che gli archea anaerobici metano-ossidanti e i batteri solfato-riduttori sono responsabili dell’ossidazione anaerobica del metano (AOM) ha chiarito le linee essenziali del metabolismo e della catena trofica di queste strutture. Tuttavia ci sono ancora molte domande sui *cold seep* che rimangono irrisolte, per esempio quelle sull’evoluzione a lungo termine di questi sistemi, le loro risposte ai cambiamenti climatici ed i particolari dei meccanismi dei loro processi biologici. Il metano, che è la componente principale dei fluidi nei *cold seep*, oltre ad avere un ruolo chiave nei processi oceanici e nel ciclo del carbonio (Judd & Hovland, 2007), ha conseguenze potenzialmente elevate sul riscaldamento globale, poiché l’effetto serra che ne deriva è 20 volte maggiore rispetto a quello causato dall’anidride carbonica (Kvenvolden, 1988).

I *cold seeps* fossili sono conosciuti dal Neoproterozoico ad oggi (Campebell, 2006) e sono costituiti da depositi carbonatici, i *cold seeps* attuali, accumulati da situazioni ecologiche analoghe, vengono descritti con termini differenti come *pock marks*, *mud volcanoes*, *brine pools*, *asphalt*, *methane flares*, *seep-carbonates* e “comunità chemiosimbiotiche”, a seconda del fenomeno che appare prevalente (Judd & Hovland, 2007).

Distribuzione

I *cold seep* si trovano, sia lungo i margini continentali attivi e passivi degli oceani (Fig. 4.3.; Sibuet & Olu, 1998; Levin, 2005), sia vicino a diapiri salini e di serpentino, a profondità molto variabili, da acque con fondali a meno di 15 m (Montagna & Spies, 1985) ad abissi oceanici che superano i 7400 m, come la Fossa del Giappone (Fujikura *et al.*, 1999).

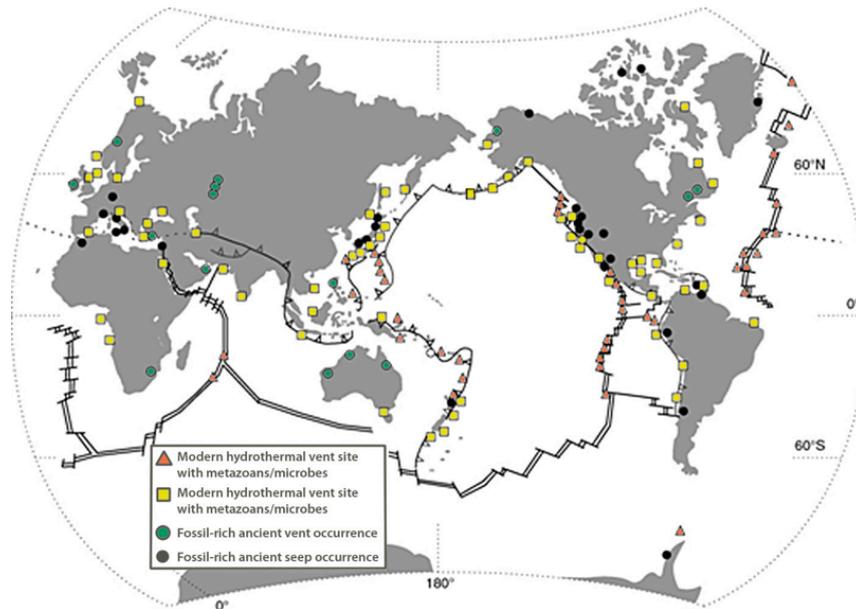


Fig. 4.3. Distribuzione dei *cold seep* e *hydrothermal vent* fossili e attuali. Da Campbell (2006).

Caratteristiche

Molti *cold seep* a causa della bassa velocità e portata del fluido non producono alcun effetto sul fondo del mare. La totale assenza di anomalie di temperatura rispetto all'ambiente marino rende molto difficile individuarli. Un indicatore di *cold seep* è la presenza di fauna chemiosintetica (Sibuet & Olu, 1998) con bivalvi di grandi dimensioni e/o *tubeworms* (Fig. 4.1. e 4.2.). Verso la fine del secolo scorso furono condotte analisi chimiche *in situ* (Tryon & Brown, 2001, 2004) che misero in evidenza la complessità chimica di questi sistemi. Quando il livello di saturazione del metano nell'acqua marina viene superato, il metano in eccesso forma, a seconda delle condizioni fisiche, bolle di gas o gas idrato. Le bolle gassose di metano possono essere osservate visivamente e/o rivelate da ricevitori idroacustici, come i sonar (Fig. 4.4. Paull *et al.*, 2007; Aoyama & Matsumoto, 2009).

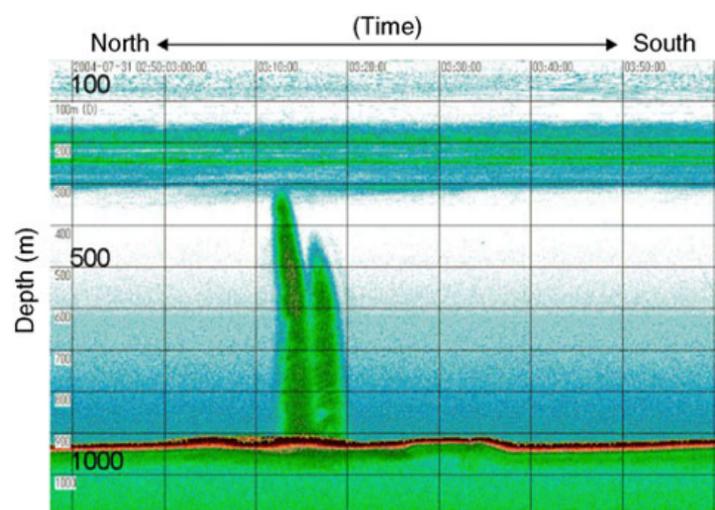


Fig. 4.4. Pennacchi di metano osservati attraverso ricevitori idroacustici a Umitaka, al largo Joetsu, Mar del Giappone. I pennacchi si elevano dal fondo del mare a profondità che variano da circa 900 a 300 m. L'asse orizzontale indica l'ora. La direzione di acquisizione dell'ecogramma è da Nord verso Sud. Da Aoyama & Matsumoto (2009).

I ricevitori acustici rilevano il pennacchio grazie alla bassa densità relativa delle bolle di metano rispetto all'acqua di mare circostante. Nelle acque al largo di Niigata, Mar del Giappone, flussi di bolle di metano fuoriescono dal fondo del mare a circa 900 m di profondità producendo un pennacchio alto circa 300 m (Fig. 4.4.; Aoyama & Matsumoto, 2009). Il metano può essere espulso dal fondo del mare in seguito ad un aumento della pressione dovuta al carico litostatico. Tali emissioni formano generalmente strutture caotiche come strati deformati, frane, crateri o aree topograficamente depresse. Queste ultime, conosciute come *pock marks* possono avere un diametro da pochi metri ad alcune centinaia di metri e una profondità da 1 m fino a 80 m (Gay *et al.*, 2006).

Percorsi e migrazioni dei fluidi

In genere all'interno dei sedimenti marini con l'aumento della profondità i composti ridotti aumentano in abbondanza, poco al di sotto dell'interfaccia acqua sedimento invece l'ambiente è meno ridotto per la presenza di elementi ossidanti come l'ossigeno, nitrati e solfati. Queste reazioni di ossido-riduzione sono frequenti nei *cold seep* poiché i fluidi di provenienza profonda e ridotti con la risalita, venendo in contatto con sedimenti superficiali, si ossidano.

Nei *cold seep* la migrazione dei fluidi è favorita dalla permeabilità dei sedimenti e/o da discontinuità stratigrafiche come quelle generate da diapiri salini o serpentinitici. Il processo di migrazione dei fluidi è anche favorito dalla subduzione delle placche, da faglie e pieghe anticlinali.

Queste strutture possono essere rilevate dai profili sismici, dall'osservazione diretta degli affioramenti oceanici, dai campioni prelevati attraverso carotaggi e mediante analisi chimiche dell'acqua (Fig. 4.5.; Moore *et al.*, 1990, 2001).

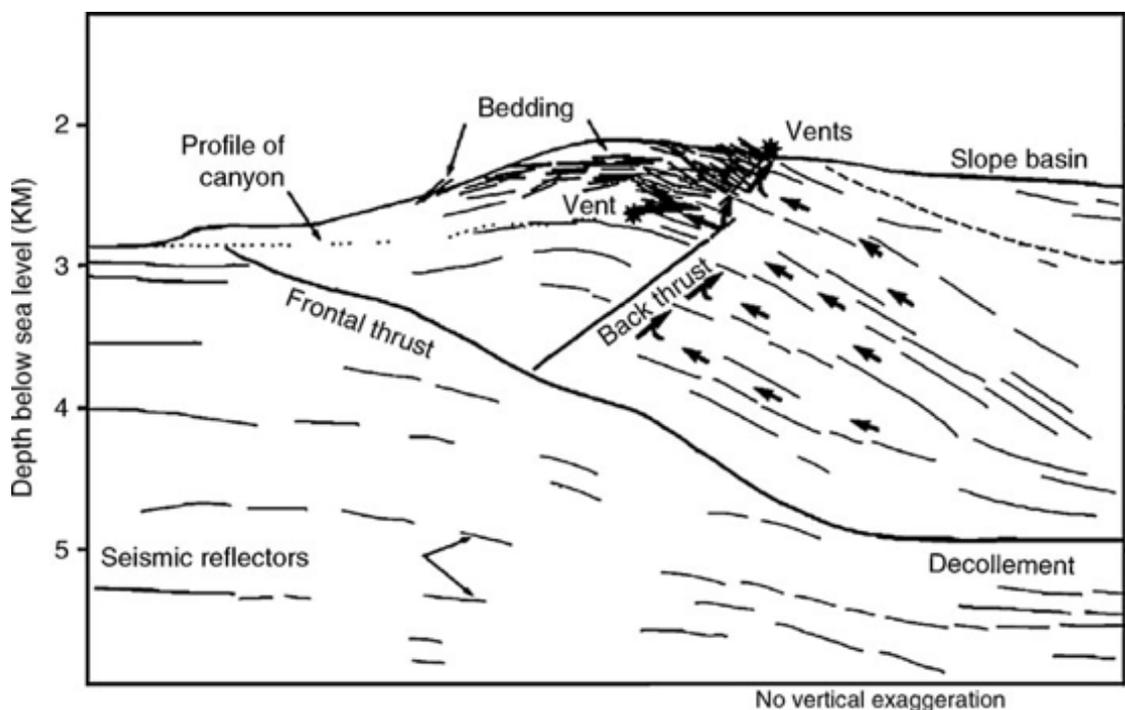


Fig. 4.5. Interpretazione per mezzo della sismica a riflessione del prisma di accrezione, al largo dell'Oregon. Le frecce indicano i possibili percorsi dei fluidi. Le misure dirette sulla stratigrafia effettuate a bordo del sommergibile Alvin si correlano bene con i dati sismici. Da Moore *et al.* (1990).

È stato osservato che in alcuni casi sistemi di faglie interessando serbatoi di metano, permettono al fluido di risalire in superficie lungo i piani di discontinuità. Ciò è dimostrato da colonie di bivalvi appartenenti al genere *Calyptogena* (Vesicomidae), che prosperano lungo le fratture da stress tettonico. Si tratta di molluschi altamente specializzati che vivono in simbiosi con batteri in ambienti riducenti come quelli in prossimità di sistemi di *cold seep* e/o *hydrothermal vent* (Ogawa *et al.*, 1996).

Secondo Judd & Hovland (2007) le principali cause che favoriscono la migrazione dei fluidi verso l'alto sono la differenze di densità causate dal metano e da altri idrocarburi disciolti nei fluidi stessi insieme al loro riscaldamento. Il riscaldamento avviene a profondità rilevanti per l'attività geotermica nel sottosuolo, tuttavia la temperatura del fluido si abbassa notevolmente durante la migrazione verso l'alto, tale che a livello del fondale marino, presenta una soltanto una lieve anomalia.

Chimica del fluidi

Il metano, che è il gas predominante nei fluidi che fuoriescono dal fondo del mare, è generalmente associato ad altri gas e composti come propano, butano, anidride carbonica, ammoniaca, ferro ferroso, bario, idrogeno e idrogeno solforato (Tunnicliffe *et al.*, 2003; Tryon & Brown, 2004).

Il metano svolge è fondamentale per le comunità microbiche associate sia come fonte di energia sia come fonte di carbonio. Inoltre l'ossidazione anaerobica del metano (AOM) associata alla riduzione dei solfati produce solfuro di idrogeno che costituisce la principale fonte di energia per gli ecosistemi basati sulla chemiosintesi. Gli elementi contenuti nei fluidi variano con la profondità dei sedimenti. La concentrazione dei composti ridotti, come già osservato sopra, generalmente aumenta con la profondità dei sedimenti. Profonde reazioni biogeochimiche avvengono in prossimità dell'interfaccia acqua sedimento, dove i composti ridotti incontrano le sostanze ossidanti.

La più importante è l'ossidazione anaerobica del metano (AOM) che avviene quando metano e solfati coesistono in condizioni anaerobiche. In seguito all'AOM del solfuro di idrogeno, si ha la precipitazione di pirite e di minerali carbonatici.

Natura ed origine del metano

Esistono tre tipi di metano che si trovano comunemente nei sedimenti del fondo marino: biogenico, termogenico e abiogenico.

Il metano biogenico o microbico, è prodotto direttamente da microbi. Il metano termogenico viene prodotto attraverso la degradazione termica dei composti organici nel sottosuolo. Il metano abiogenico non ha un'origine né da composti organici, né da processi biologici, viene generato principalmente lungo il bordo degli *hydrothermal vent* e soprattutto nei diapiri serpentinitici.

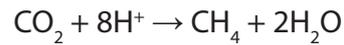
1. metano biogenico

Il metano microbico è generato dalla decomposizione di materiale organico da un gruppo di microorganismi specializzati, gli archea metanogenetici, che appartengono al phylum Euryarchaeota all'interno del dominio Archea.

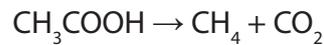
Gli archea metanogenetici sono essenzialmente anaerobici. Questi microorganismi possono vivere in un ampio range di temperatura, salinità e pH, sono limitati soltanto dai substrati necessari per il loro sviluppo.

I principali substrati che possono generare metano sono molecole semplici contenenti carbonio come l'anidride carbonica, formiato, acetato, metanolo, dimetilsolfuro e meti-

lammina (Whiticar, 1999). I due percorsi di metanogenesi, sono i seguenti:



e



Whiticar *et al.* (1986) ritengono che il processo dominante per la generazione del metano nei sedimenti marini è la riduzione dell'anidride carbonica

Gli archea metanogenetici inducono il frazionamento degli isotopi del carbonio. La composizione degli isotopi stabili del carbonio per il metano prodotto dalla riduzione dell'anidride carbonica varia generalmente da -60 a -80‰ vs. PDB, mentre il metano prodotto dal processo di fermentazione varia da -50 a -60‰ vs. PDB (Whiticar, 1999). Il processo biogenico avviene ad una profondità relativamente bassa rispetto alla profondità in cui è prodotto il metano termogenico. Ciò è dovuto alle condizioni termodinamiche che consentono l'attività microbica.

2. metano termogenico

Il metano generato attraverso la degradazione termica della materia organica sedimentaria è chiamato metano termogenico (Kotelnikova, 2002).

In generale la metanogenesi si può sviluppare già nei primi metri al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento.

la produzione di metano termogenico aumenta in modo proporzionale con l'aumento della profondità. Questo processo produce non solo metano, ma anche etano, propano e altri idrocarburi leggeri. La composizione isotopica del carbonio del metano termogenico varia da -20 a -50‰ vs. PDB (Whiticar, 1999).

3. metano abiogenico

Gli idrocarburi possono essere generati anche da processi abiogenici. Il frazione abiogenica del metano trovato negli *hydrothermal vent* è il prodotto della serpentinizzazione. Petford & McCaffery (2003) sostengono che gli idrocarburi possono persistere sotto forma di gas (metano) anche alle alte temperature e pressioni del mantello. Con tale modello gli autori spiegano la presenza di idrocarburi primari leggeri (metano, butano, ecc.) nelle rocce derivate dal mantello.

Identificazione dell'origine del metano

Lo strumento più efficace per distinguere le differenti origini del metano è l'analisi della composizione isotopica del carbonio (Schoell, 1988). Il $\delta^{13}\text{C}$ varia in modo significativo tra i diversi composti e può essere utilizzato per identificare l'origine del carbonio. Il metano microbico confrontato con quello termogenico, è significativamente impoverito in ^{13}C . Questo perché l'isotopo più leggero ^{12}C è utilizzato dagli archaea metanogenetici durante la produzione di metano microbico. Il metano microbico ha valori del ^{13}C compresi tra -110 e -55‰ PDB invece il metano termogenico ha valori del ^{13}C compresi tra -50 e -30‰ PDB (Whiticar, 1999).

Il metano abiogenico è caratterizzato da valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -30 e -7‰ PDB (Welhan, 1988; Abrajano *et al.*, 1988). La figura 4.6. riassume i diversi intervalli dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ per il metano microbico, termogenico e abiogenico. Judd & Hovland (2007) suggeriscono che gli intervalli caratteristici del $\delta^{13}\text{C}$ del metano termogenico e microbico possono sovrapporsi (Fig. 4.6.).

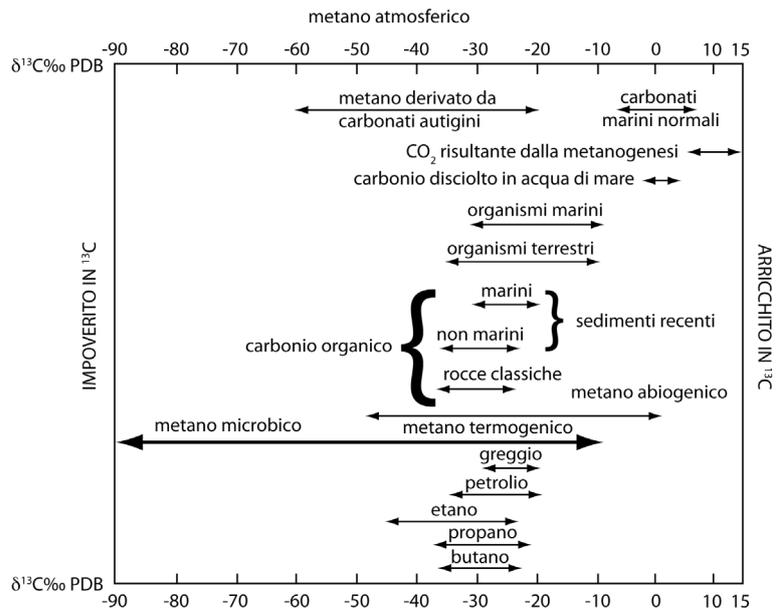


Fig. 4.6. I valori dei rapporti isotopici del carbonio a seconda dell'origine del metano. Da Judd & Hovland (2007).

Fattori ambientali possono ridurre la differenza del $\delta^{13}\text{C}$ tra il metano termogenico e biogenico, pertanto la discriminazione isotopica del carbonio deve essere usata con cautela. E' spesso opportuno utilizzati altri segnali in combinazione con le analisi isotopiche, come il rapporto tra metano e idrocarburi più pesanti (etano e propano).

Il gas di origine microbica è costituito quasi esclusivamente da metano e di solito il rapporto [metano/(etano + propano)] mostra valori alti, che variano da 103 a 105 (Bernard *et al.*, 1978) (Fig. 4.7.). Al contrario, i valori di questo rapporto per il gas termogenico sono relativamente bassi, solitamente inferiore a 100 (Fig. 4.7.).

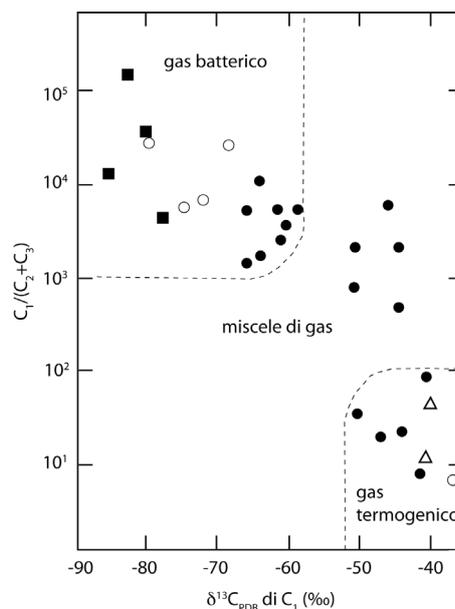


Fig. 4.7. Diagramma di Bernard che confronta il $\delta^{13}\text{C}$ del metano con il rapporto metano/(etano + propano) per i gas provenienti da aree differenti: cerchio pieno: Golfo del Messico; cerchio vuoto: Norton Sound, in Alaska; quadrato pieno: Golfo occidentale dell'Alaska; triangolo vuoto: al largo della California meridionale. Da Bernard *et al.* (1978).

In contrasto con le proprietà isotopica del carbonio, le proprietà isotopiche dell'idrogeno del metano non sembrano mostrare una dipendenza dalla maturità termica (Schoell, 1980; Whiticar, 1994). Le proprietà isotopiche dell'idrogeno forniscono dettagli per l'ambiente deposizionale e percorsi di formazione come la riduzione microbica della CO₂ (Whiticar, 1994).

Ossidazione anaerobica del metano (AOM)

L'ossidazione anaerobica del metano (AOM) è la reazione chiave dei *cold seep*, poiché metano e solfati sono disponibili in grandi quantità negli ambienti riducenti.

Anche se il metano è il principale gas emesso dai *cold seep*, si ritiene che le quantità misurate sono solo una parte del gas che proviene dal fondo. Infatti una buona parte di metano viene utilizzato dai microbi nel processo di ossidazione anaerobica (AOM) (Boetius *et al.*, 2000; Parnell, 2002; Judd, 2003; Boetius & Suess, 2004; Peckmann & Thiel, 2004). L'AOM è un'efficace barriera biologica che consuma il metano e ne impedisce l'emissione negli oceani e nell'atmosfera (Reeburgh, 1996; Hinrichs & Boetius, 2002).

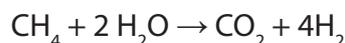
La reazione dell'AOM è la seguente:



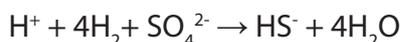
Da tale reazione si deduce che l'AOM dipende dalle quantità relative del solfato e del metano (Suess & Whiticar, 1989; Borowski *et al.*, 1999).

Analizzando il genoma è stato scoperto che il metano viene ossidato in condizioni anossiche per mezzo di un processo di metanogenesi inversa (Hallum *et al.*, 2004).

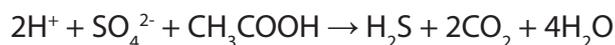
Zehnder & Brock (1979) hanno dimostrato che alcuni archaea metanogenici hanno la possibilità di invertire il loro metabolismo secondo la seguente reazione:



La riduzione batterica del solfato può avvenire in due modi:



entrambi i percorsi sono ancora in discussione. La somma di questi due processi, ossidazione del metano e solfato riduzione, permettono il consumo sia del metano che del solfato nell'interfaccia solfato-metano (Fig. 4.8. a).



È stato recentemente riconosciuto che l'AOM a causa della solfato riduzione è microbiologicamente mediata da un consorzio di archaea anaerobici metano-ossidanti (ANME) e batteri solfato-riduttori (SRB) (Elvert *et al.*, 1999; Boetius *et al.*, 2000; Orphan *et al.*, 2001, 2004; Krüger *et al.* 2005). Boetius *et al.* (2000) hanno identificato per la prima volta questi consorzi microbici con un centinaio di cellule di archaea circondata da circa 200 cellule di batteri solfato-riduttori (Fig. 4.8. b).

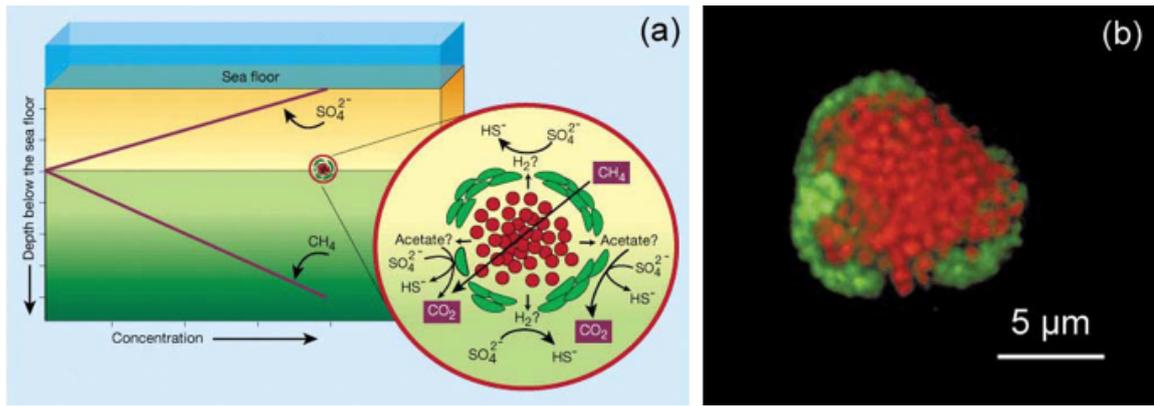


Fig. 4.8. a) Illustrazione schematica delle possibili interazioni metaboliche tra archea e batteri solfato-riduttori nell'interfaccia solfato-metano (da DeLong, 2000). b) microfotografia al microscopio laser a scansione confocale di un aggregato archea fluorescente/SRB. In rosso sono mostrati archea, e in verde le SRB (da Boetius *et al.*, 2000).

L'AOM produce solfuri e carbonati in ambienti anossici (Fig. 4.9.).

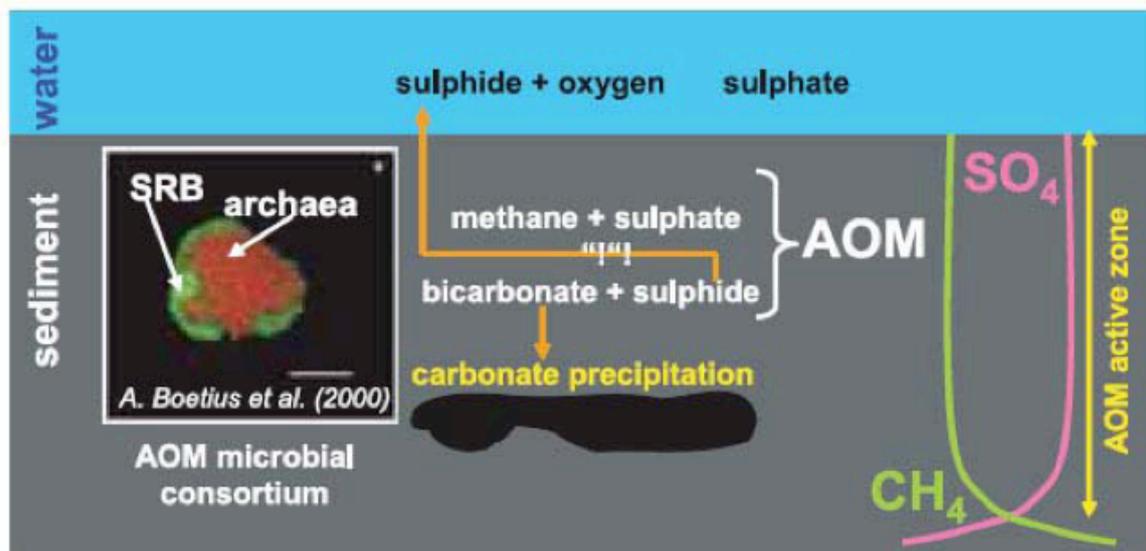


Fig. 4.9. Illustrazione schematica del processo di ossidazione anaerobica del metano. Da Stadnitskaia *et al.* (2005).

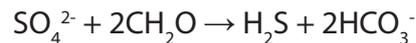
Il carbonio derivato dal metano si trasforma in ioni carbonato o bicarbonato. Un aumento degli ioni porta ad un aumento di alcalinità e quindi alla conseguente precipitazione di minerali carbonatici in presenza del catione calcio. (Bohrmann *et al.*, 2004; Luff & Wallmann, 2003; Savard *et al.*, 1996; Boetius & Suess, 2004; Luff *et al.*, 2004; Reitner *et al.*, 2005).

Oltre alla produzione di carbonato, l'AOM genera solfuro di idrogeno che costituisce una fonte di energia e alimenta comunità chemiosintetiche come comunità batteriche, bivalvi ed altri metazoi specializzati. (MacDonald *et al.*, 1989; Sahling *et al.*, 2002; Sibuet & Olu-le Roy, 2002; Boetius & Suess, 2004).

Riduzione dei solfati

Nei sedimenti marini il più importante processo di degradazione anaerobica della sostanza organica è la solfato riduzione dissimilatoria mediata da batteri solfato-riduttori (Jørgensen, 1982).

I batteri solfato-riduttori contribuiscono moltissimo al ciclo globale del carbonio e dello zolfo, soprattutto negli habitat marini, dove la concentrazione dei solfati è alta. Si stima che la solfato riduzione dissimilatoria è responsabile del 50% della rimineralizzazione di carbonio negli ambienti marini (Klenk *et al.*, 1997). In condizioni anaerobiche i procarioti solfato-riduttori (SRP) riducono i solfati in idrogeno solforato, utilizzando composti organici o idrogeno come donatore di elettroni (Kasten & Jørgensen, 2000):



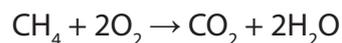
Negli habitat riducenti la solfato riduzione può essere il percorso dominante dell'ossidazione organica (Kasten & Jørgensen, 2000).

Ossidazione aerobica del metano

Negli ambienti marini normali la maggior parte del metano viene ossidato anaerobicamente (AOM) prima che esso raggiunga le zone ossigenate. L'ossidazione aerobica del metano viene mediata da batteri aerobici metano-ossidanti (metanotrofici), questa si svolge in habitat dove sono presenti metano e ossigeno. I microrganismi metano-ossidanti sono in grado di utilizzare il metano come donatore di elettroni e fonte di carbonio. I batteri metanotrofici sono essenzialmente aerobici e possono sopravvivere anche per lunghi periodi in assenza di ossigeno o metano.

L'ossidazione aerobica del metano diventa importante quando il metano fuoriesce energeticamente in una colonna d'acqua di mare ossigenata, e viene aerobicamente ossidato da questi batteri metanotrofici. Questi batteri vivono in ambienti di transizione ossico-anossico (Hanson & Hanson, 1996).

I batteri metanotrofici ossidano il metano con la seguente reazione:



Precipitazione dei minerali autigeni nei cold seep

I minerali più comuni che si trovano nei *cold seep* sono rappresentati da carbonati come l'aragonite e la calcite alto e basso magnesiaci. La precipitazione di questi carbonati è causata dall'incremento di alcalinità derivante dall'AOM. Tale fenomeno innesca la crescita di carbonati bioindotti che possono raggiungere dimensioni ragguardevoli come sui fondali attuali del Mar Nero, (Michaelis *et al.*, 2002). La calcite bassa magnesiaci e la dolomite, minerali autigeni meno frequenti, precipitano generalmente all'interno dei sedimenti e a profondità relativamente più elevate (Takeuchi *et al.*, 2007). Questi depositi carbonatici metano-derivati possono essere riesumati da fenomeni erosivi sottomarini e svolgere la funzione di substrati rigidi per organismi sessili o perforatori.

La pirite è un altro minerale autigeno che comunemente si trova nei *cold seep*. Essa si forma come risultato dell'AOM del solfuro di idrogeno che si lega con il ferro ferroso a formare la pirite. La composizione isotopica dello zolfo della pirite eredita la composizione della sorgente di idrogeno solforato e da essa si può dedurre l'origine del solfuro di idrogeno (Peckmann & Thiel, 2004).

Ecosistema dei cold seep - la chemiosintesi

I *cold seep* possono essere considerati come ecosistemi chemiosintetici che supportano

una grande quantità di vita nei mari profondi (Fig. 4.1. e 4.2.; Sibuet & Olu, 1998). I principali produttori primari dei *cold seep* sono microbi chemioautotrofi, come batteri solfo-ossidanti. Per i batteri solfo-ossidanti, il solfuro di idrogeno svolge il ruolo di accettore di elettroni, l'ossigeno quello di donatore di elettroni, l'anidride carbonica invece è una fonte di carbonio. La chemiosintesi è un processo che alcuni organismi utilizzano per produrre energia, simile alla fotosintesi, ma senza l'utilizzo della luce solare. In questo processo l'energia proviene dall'ossidazione di composti chimici quali H_2S , CH_4 e altri idrocarburi che fuoriescono dal sottosuolo (Fig. 4.10.).

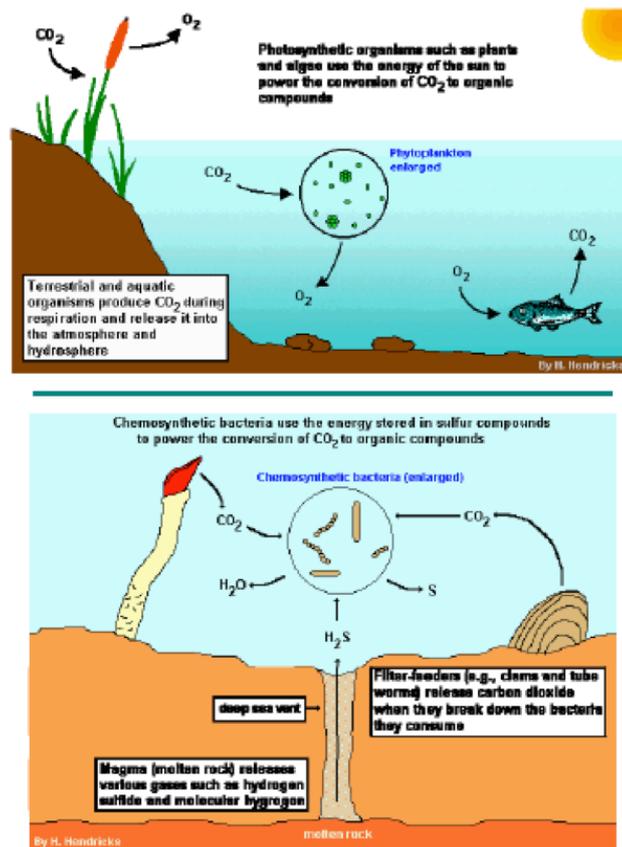


Fig. 4.10. Catene alimentari fotosintetiche vs chemiosintetiche. Da Mecozzi (2009).

Questo tipo di ecosistema è la controparte degli ecosistemi fotosintetici presenti sulla superficie della Terra.

Gli ecosistemi chemiosintetici si stabiliscono in zone dove afotiche, come nelle profondità del mare o al di sotto del fondale marino. In di questi ambienti prosperano gli ecosistemi basati sulla chemiosintesi, in particolare i *cold seep* e gli *hydrothermal vent*, ambienti dove grandi quantità di composti ridotti incontro acque ossigenate.

La maggior parte degli organismi che vivono nei *cold seeps* sono batteri chemiosintetici, come quelli solfo-ossidanti e metano-ossidanti. Questi batteri simbiotici chemiosintetici sono chiamati batteri chemiosimbiotici. I metazoi che vivono nei *cold seep* sono generalmente endemici, r-selettivi, e differiscono notevolmente dagli organismi pluricellulari appartenenti agli ecosistemi fotosintetici.

I fluidi e le caratteristiche dell'acqua interstiziale associata, in particolare la concentrazione di solfuro, sembra che controllino la distribuzione, gli adattamenti fisiologici e, talvolta, il comportamento di molti biota dei *seep*.

La composizione biotica dei *cold seep* è quindi controllata da fattori fisico-chimici ed in particolare dalla concentrazione di composti ridotti come il metano e solfuro di idrogeno (Sahling *et al.*, 2002). Un esempio di comunità biotica controllata dalla presenza di metano è quella dell'Hydrate Ridge (Margine Cascadia, al largo dell'Oregon). In questa area comunità a *Beggiatoa* (batterio ossidante dello zolfo), *Calyptogenia* (bivalvi vesicomidae), e *Acharax* (bivalvi solemidi) prosperano in un ambiente ad alta concentrazione di idrogeno solforato (Sahling *et al.*, 2002).

Riconoscimento e caratteristiche dei cold seep fossili

Cold seep fossili sono stati riconosciuti in sedimenti di diverse età (Fig. 4.3. e 4.11.; Campbell, 2006). I primi *cold seep* con macrofossili chemiosimbiotici sono stati individuati in sedimenti del Siluriano (Barbieri *et al.*, 2004).



Fig. 4.11. A) Deposito di un *cold seep* del tardo Cretaceo del Sud Dakota, USA. B) Particolare di A in cui è visibile l'accumulo di bivalvi lucinidi immersi nel carbonato biogenico. La precipitazione del carbonato è stata indotta dall'ossidazione anaerobica del metano in sistemi attivi di *cold seep* (Montagne Rocciose del nord-ovest dell'America). Da Jenkins (2011).

È difficile riconoscere i *cold seep* fossili in assenza di macrofossili, in quanto tali strutture non presentano caratteri sedimentologici e stratigrafici diagnostici. È necessario per tanto utilizzare un approccio interdisciplinare basato su tecniche geologiche, geochimiche, e paleontologiche.

Recentemente è stato individuato un possibile *cold seep*, formatosi circa 600 Ma, nel periodo glaciale noto come "Snowball Earth", nel Sud della Cina (Jiang *et al.*, 2003). Tale ritrovamento è stato possibile grazie ad un'indagine multidisciplinare (composizione faunistica e indagine biogeochimiche).

È probabile che i *cold seep* fossero già presenti nel Precambriano per la presenza di metano biogenico già 3,5 miliardi di anni fa (Ueno *et al.*, 2006). Tuttavia la mancanza di fossili diagnostici rende molto difficile l'individuazione di tale strutture nel Precambriano, se si esclude il caso sopra citato

I carbonati metano derivati registrano le informazioni riguardanti l'ambiente in cui si sono formati. Morfologie, strutture e firme biochimiche registrate nei *cold seeps* attuali possono essere utilizzate come analoghi per il riconoscimento dei *cold seeps* fossili. I cammini dei *cold seep* hanno una morfologia che permette la risalita dei fluidi e sono costituiti essenzialmente da carbonati comunemente fratturati (Takeuchi *et al.*, 2007). In queste strutture i carbonati biologicamente indotti sono costituiti essenzialmente da micriti con fabric trombolitico peloidale e da cementi fibrosi isopaci (Peckmann & Thiel, 2004). I biomarker lipidici forniscono informazioni sui metabolismi microbici.

È stato rivelato che l'AOM è mediata da consorzi di microbi composti da archea e batteri solfo riducenti (Orphan *et al.*, 2002). I lipidi che compongono le membrane cellulari di questi microbi sono facilmente preservati nei sedimenti (Peckmann & Thiel, 2004). L'analisi della composizione isotopica del carbonio dei biomarker permette di capire se questi microrganismi hanno utilizzato il metano come fonte di carbonio per la loro biosintesi. La composizione isotopica del carbonio dei lipidi derivati da microbi metanotrofici ha valori molto negativi fino a raggiungere livelli di $\delta^{13}\text{C}$ uguali a -120‰ (Elvert *et al.*, 2005).

Evoluzione dei *cold seep* nel tempo

L'abbondanza dei *cold seep* è variata nel Fanerozoico. Nel Paleozoico sono state riconosciute solo cinque località in cui affiorano *cold seep* e anche nell'intervallo Permiano-Triassico sono stati riportati soltanto alcuni esempi di *cold seep*. I *cold seeps* diventano piuttosto frequenti nei sedimenti marini post-Triassici (nel Mesozoico sono state individuate 15 località, più di 12 nel Cenozoico) (Campbell, 2006). La causa dell'aumento di *cold seeps* a partire dal tardo Mesozoico potrebbe essere dovuta ad un incremento del contenuto organico nei sedimenti, in conseguenza dell'aumento della produttività e della diversità del plancton marino (Tappan & Loeblich, 1973; COSOD II, 1987).

Nel Fanerozoico sono cambiati anche i metazoi che proliferano nei *cold seep* (Campbell & Bottjer, 1995; Little & Vrijenhoek, 2003). Per esempio i molluschi sono gli organismi dominanti nei moderni *cold seep*, mentre i brachiopodi dominavano nel Paleozoico e nel Mesozoico medio. I brachiopodi pertanto sono stati rimpiazzati dai molluschi alla fine del Mesozoico (Campbell & Bottjer, 1995; Kiel & Peckmann, 2008). L'ultima di evidenza di brachiopodi nei *cold seep* si ha nel Campaniano, tardo Cretaceo di Omagari, Hokkaido, Giappone (circa 80 Ma) (Hikida *et al.*, 2003; Kaim *et al.*, 2010). I bivalvi appartenenti alle Famiglie *Vesicomylidae* e *Bathymodiolian*, che dominano gli attuali *cold seep*, iniziarono a colonizzare questi ambienti estremi durante durante l'Eocene (circa 40 Ma; Kiel, 2006; Amano & Kiel, 2007; Amano *et al.*, 2008). La comparsa della Famiglia *Vesicomylidae* è stata recentemente datata all'Eocene (Amano & Kiel, 2007; Amano *et al.*, 2008; Kiel *et al.*, 2008). La maggior parte dei generi di molluschi che vivevano negli antichi *cold seep* sono comparsi nel tardo Mesozoico e nel Paleogene (Kiel & Little, 2006; Amano *et al.*, 2007; Jenkins *et al.*, 2007; Campbell *et al.*, 2008; Kaim *et al.*, 2008; Kiel *et al.*, 2008; Kaim *et al.*, 2009).

4.3. Gli *hydrothermal vent*

Gli *hydrothermal vent* prosperano in ambienti di mare profondo in prossimità delle dorsali medio-oceaniche e/o nei sistemi di faglie della crosta oceanica. Gli *hydrothermal vent* si forano per l'emissione di fluidi idrotermali che circolano nella crosta oceanica. Questi flussi idrotermali costituiscono un fenomeno geologico fondamentale che ha sempre influenzato il chimismo oceanico e conseguentemente la composizione della crosta terrestre. L'attività idrotermale sul fondo del mare ha anche un notevole impatto sui processi chimici e biologici degli oceani (Parson *et al.*, 1995; van Dover, 2000). I sedimenti prodotti dagli *hydrothermal vent*, possono essere costituiti da grandi depositi di solfuro (VMS) oppure da depositi sedimentari causati da esalazione di fluidi (SEDEX).

Genesi degli *hydrothermal vent*

Gli *hydrothermal vent* si formano lungo le dorsali medio-oceaniche (Fig. 4.3.), dove il fondale presenta un elevato grado di fratturazione e permeabilità, che consente all'acqua marina, fredda e densa, di penetrare facilmente nella crosta. Il movimento dell'acqua attraverso queste fratture è tale che la percolazione entro la crosta riguarda un'area piuttosto ampia. A circa 2 Km di profondità sotto il livello del mare si instaura il centro di reazione (*reaction zone*, Fig. 4.12.). La *reaction zone* non corrisponde alla camera magmatica vera e propria, bensì ad una zona limitrofa che si trova immediatamente al di sopra di essa. Nella *reaction zone* l'acqua viene riscaldata per effetto del calore irradiato dalla sottostante camera magmatica fino ad una temperatura di circa 350°C - 400°C.

In questa zona l'acqua subisce anche trasformazioni chimiche, e acquisendo gli elementi caratteristici del flusso idrotermale. Tutto l'ossigeno viene rimosso, ed entrano in soluzione ioni quali ferro, rame e zinco e idrogeno solforato H_2S che acidifica l'acqua. Il fluido trasformato sale in superficie e si mescola con l'acqua del mare fredda. I metalli e lo zolfo disciolti precipitano sotto forma di solfuri metallici. Essi, di colore scuro, contribuiscono a formare sia i caratteristici camini delle fonti idrotermali, sia il "fumo" nero a cui queste strutture devono il nome.

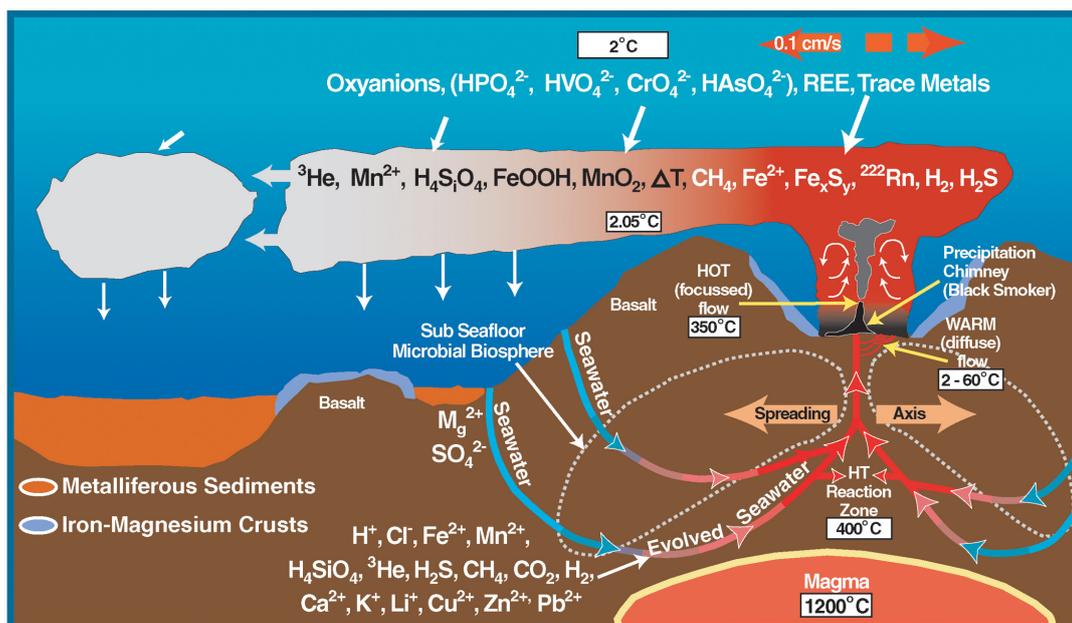


Fig. 4.12. Illustrazione schematica dei fenomeni geochimici che caratterizzano un *hydrothermal vent* (da National Oceanic and Atmospheric Administration).

Geochimica degli hydrothermal vent

I vari elementi costituenti il flusso idrotermale sono acquisiti e/o ceduti dall'acqua secondo diverse modalità. Fondamentale è la pressione dell'acqua della sorgente idrotermale.

Lo stato di solo liquido o solo vapore, o liquido + vapore, dipende dalla temperatura del fluido e dalla pressione. Il Critical Point, indicato come CP, è il punto in cui il fluido è composto esattamente dal 50% di liquido e dal 50% di vapore. Tale condizione si verifica alla temperatura di 407 °C e alla pressione di 298 Bar (Little *et al.*, 1998). Se un camino idrotermale si trova ad una profondità a cui corrisponde per esempio una pressione di 350 Bar e la temperatura è di 450 °C, allora si ha una composizione ricca di liquido e povera di vapore, mentre alla stessa temperatura ma ad una pressione inferiore, per esempio 250 Bar, si ha l'opposto, ossia una soluzione ricca in vapore e povera di liquido. Bisogna ricordare che un fluido è più o meno ricco di elementi a seconda se è predominante la fase liquida o il vapore. Pertanto l'evaporazione determina la perdita di sali, la condensazione e la loro concentrazione.

Le variazioni di temperatura e pressione giocano quindi un ruolo fondamentale sulla composizione chimica del fluido, influenzando la circolazione l'apporto e la rimozione degli elementi chimici negli oceani. L'effetto delle reazioni idrotermali nell'acqua del mare può essere constatato confrontando la composizione dell'acqua di mare e quella di soluzioni di sorgenti idrotermali. Alcuni elementi, che sono quantitativamente dominanti in acqua di mare, risultano solo costituenti minori o in tracce nelle rocce, con la sola notevole eccezione del sodio che è un costituente principale in entrambe. Il sodio può essere perduto o guadagnato dalle rocce durante la circolazione idrotermale a seconda delle condizioni che si verificano. In genere il sodio viene perduto dalle rocce se il rapporto fra massa d'acqua che passa attraverso la roccia ed unità di massa di roccia è maggiore di 10, il processo si inverte per valori inferiori.

La concentrazione di potassio può essere molto più alta in alcune soluzioni idrotermali rispetto all'acqua marina, ma solo se le temperature superano i 150°C.

La concentrazione del silicio è molto più alta nei fluidi idrotermali che nell'acqua di mare. Quando la temperatura e la pressione diminuiscono con l'avvicinarsi dei fluidi verso il fondo del mare, si ha la precipitazione della silice.

Geobiologia ed evoluzione nel tempo geologico degli hydrothermal vent

I sistemi degli *hydrothermal vent* fossili sono conosciuti dall'Archeano inferiore. Nel Fanerozoico, dal Siluriano all'Eocene, sono conosciuti solo pochi siti in tutto il mondo (circa 20) di depositi VMS, con comunità tipiche degli *hydrothermal vent* (Little *et al.*, 1998).

Molti siti si trovano negli Urali e a Cipro, solo alcuni affiorano in Irlanda, in California, Filippine e Nuova Caledonia. Tutti i ritrovamenti sono legati ai resti di crosta oceanica (ofioliti). Il più antico e conosciuto sistema di *hydrothermal vent* fossile, con una comunità di metazoi datata al Siluriano, è ubicato negli Urali (Little *et al.*, 1998).

La più antica (3,5 miliardi di anni) attività idrotermale sul fondale del mare è registrata in depositi massivi di solfuri dell'antica regione di Pilbara, Australia occidentale (Barley, 1992). La scoperta degli *hydrothermal vent* Mesoproterozoici (1,43 miliardi di anni) nel Nord della Cina ha rivelato che in tali sistemi erano presenti comunità microbiche filamentose che formarono enormi depositi microbialitici solfurei (Li & Kusky, 2007).

I meccanismi di formazione dei *vent* sono ancora oggetto di studio, poiché i loro affioramenti sono rari e incompleti in quanto la maggior parte dei siti originali sono stati distrut-

ti dalla subduzione della crosta oceanica. Le comunità che popolano i *vents* contengono associazioni a brachiopodi inarticolati e rinconellidi, gasteropodi, bivalvi e monoplacofori (Little *et al.*, 1998; Kiel & Little, 2006). Sono molto comuni resti di organismi vermiformi correlabili a policheti alvinellidi e vermi chemiotrofici come pogonofori e vestimentiferani. La maggior parte dei taxa fossili dei *vents* sono endemici ed r-selettivi. Nei siti fossili non sono stati trovati artropodi, mentre sono molto comuni negli ambienti attuali. È possibile che organismi, adattati a condizioni ambientali normali, possono essere migrati in questi ambienti estremi. L'origine delle faune dei *vents* è stata ampiamente discussa in Kiel & Little (2006), Little & Vrijenhoek (2003). Kiel & Little (2006) suggeriscono che i molluschi, adattati a questi sistemi, hanno una storia evolutiva molto più lunga rispetto ai normali molluschi marini e mostrano una stretta relazione tassonomica con faune a molluschi di mare profondo.

Classificazione degli hydrothermal vent: i black smoker e le white smoker

Gli *hydrothermal vent* sono stati classificati in due principali categorie, *white smoker*, le cosiddette "fumarole bianche" (Fig. 4.14.), e *black smoker*, "fumarole nere" (Fig. 4.13.). Queste ultime emettono acqua surriscaldata, tanto che la temperatura può superare i 400 °C. Non si tratta di vapore ma di liquido, perché l'elevata pressione non permette il passaggio dell'acqua dallo stato liquido a quello di vapore. Il miscelamento di quest'acqua surriscaldata con quella dell'ambiente marino profondo, con temperature medie di 2°C, determina un brusco abbassamento della temperatura e l'immediata precipitazione dei solfuri di ferro, che colorano di nero la nube di acqua. Sono state misurate le concentrazioni di alcuni degli elementi contenuti all'interno delle fumarole nere. In quelle del Pacifico le analisi chimiche hanno messo in evidenza la seguente composizione: zinco 28%, ferro 43% e rame 6%. La restante percentuale include composti di silicio, anidrite, barite e calcite, che accumulandosi restringono il condotto finché si forma la struttura a camino tipica delle fumarole nere. I *black smoker* possono superare l'altezza di 5 metri. I sistemi idrotermali attuali sono ricchi di anidridi (con zinco, rame, ferro e solfuri misti di rame e ferro). I sistemi fossili sono invece leggermente diversi. Oltre alle pareti anidridiche, si riconoscono solfuri di magnesio, silicio, e potassio. Le pareti sono spesso porose e l'acqua fuoriesce da qualsiasi punto della fumarola.

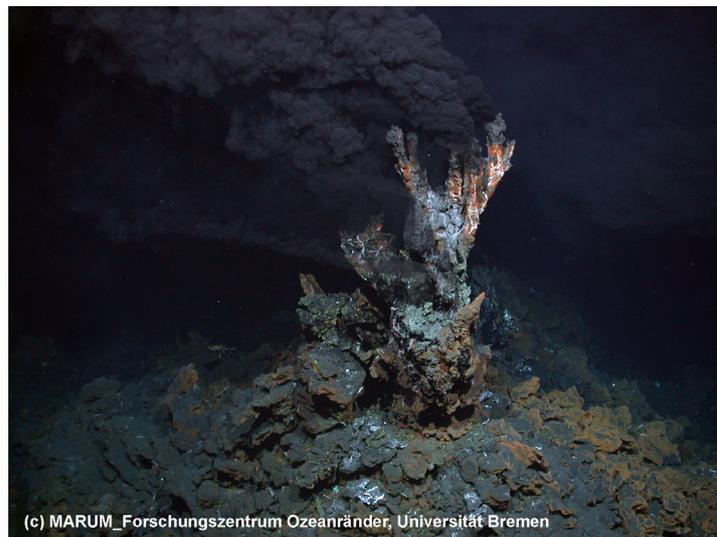


Fig. 4.13. *Black smoker* "candelabra" fotografato nell'area idrotermale di Logachev, a 3000 m di profondità, nella dorsale medio-atlantica. (Foto dell'Istituto di ricerca MARUM, Università di Brema).

Le *white smoker* sono invece caratterizzati da emissioni di acque a temperature inferiori, comprese tra i 100 e i 300 °C. L'acqua che fuoriesce può essere limpida ma più spesso appare bianca e densa, sono infatti scarsi i solfuri di ferro e silice, ed abbondano invece i solfuri di bario (BaSO_4), responsabili della colorazione biancastra.



Fig. 4.14. *White smoker* fotografate alla profondità di 1700 m, durante la spedizione *Nautilus* nelle aree vulcaniche vicino alle isole Tonga (Pacifico sud-orientale). (Foto dell'Istituto di ricerca IFREMER – French Research Institute for Exploitation of the Sea).

Esistono numerosissime tipologie di fumarole con caratteristiche intermedie tra *black* e *white smoker*. L'acqua delle *white smoker* fuoriesce dalla bocca principale a temperatura più bassa perché l'acqua di mare penetrando attraverso il fondale raffredda i fluidi che risalgono attraverso il condotto. Nel tempo, grazie alla deposizione di solfuri e altri minerali, il condotto di risalita può isolarsi dall'ambiente circostante e quindi viene meno il raffreddamento dell'acqua, che fuoriesce quindi a maggior temperatura, determinando così l'evoluzione della fumarola.

Le velocità di emissione variano da 0,5 a 5 m/s per i *black* e i *white smoker*, e quindi occorrono circa 15 minuti perché l'acqua di mare riscaldata percorra circa 5 km di crosta prima di arrivare sul fondo del mare.

I campi di emissione occupano strisce relativamente corte dell'asse delle dorsali, probabilmente non più di pochi chilometri. Più condotti di emissione possono concentrarsi in un'area piuttosto ristretta. Per esempio oltre 12 *black smoker* sono state osservate lungo una striscia di 800m della dorsale Pacifica Orientale, ma possono anche disporsi ad intervalli irregolari lungo l'asse della dorsale.

5. I PROCESSI DELLA PRECIPITAZIONE CARBONATICA

5.1. Mediazione microbica nella genesi carbonatica

Fin dai lavori pionieristici di Drew (1910a, b), il ruolo delle comunità microbiche nella precipitazione dei carbonati è stato argomento di ampi dibattiti ed è probabilmente uno degli aspetti meno conosciuti nella sedimentologia dei carbonati. Dall'osservazione dei processi di carbonatogenesi in ambienti naturali (Drew, 1910a, b; Emig, 1917; Friedman, 1972, 1985; Krumbein, 1974; Chafetz & Folk, 1984; Chafetz, 1986; Vasconcelos & McKenzie, 1997) sono stati avviati esperimenti di laboratorio per comprendere come i batteri siano capaci di indurre la precipitazione di carbonati (Kellerman & Smith, 1914; Oppenheimer, 1961; Greenfield, 1963; Malone & Towe, 1970; Krumbein, 1979a, b; Castanier *et al.*, 1989; Buczynski & Chafetz, 1991; Vasconcelos *et al.*, 1995).

I batteri hanno la capacità di far precipitare un gran numero di minerali, giocando un ruolo diretto o indiretto in questo processo. Il ruolo è diretto quando l'attività metabolica porta alla supersaturazione rispetto ad una particolare fase minerale. I resti di batteri, cellule morte, le loro membrane e l'EPS, giocano un ruolo indiretto quando agiscono come substrati per la nucleazione eterogenea (Dupraz *et al.*, 2009,).

Un singolo genere di batteri, *Myxococcus*, può far precipitare fosfati, carbonati, solfati, silicati, ossalati e cloruri. Questo processo mette in evidenza che i meccanismi che controllano la biomineralizzazione batterica non sono di origine minerale o specifici dei batteri. Al contrario, essi sembrano essere universali e dipendono dall'ambiente in cui i batteri vivono. Questo è in accordo con gli studi sulla capacità di biomineralizzare di altri batteri tipo la *Schewanella* sp. che è capace di indurre la precipitazione di differenti ossididrossidi di ferro e di fosfati ferrici (Hyacinthe *et al.*, 2008) come i solfiti arseniosi (Lee *et al.*, 2007), oppure tipo il *Synecoccus* che è capace di far precipitare gesso, calcite e magnesite (Thompson & Ferris, 1990), o l'*Halomas* sp. che è capace di indurre la precipitazione di calcite, Mg-calcite, aragonite, struvite, monoidrocalcite ed idromagnesite (Rivadeneira *et al.*, 2006).

Il motivo per cui i batteri possono causare precipitazione di minerali carbonatici è ancora un argomento dibattuto e poco conosciuto, quello che è noto invece, è che essi possono alterare il loro microambiente tramite vari processi metabolici. Infatti i batteri giocano un ruolo cruciale nel determinare il percorso, il cambiamento e i prodotti finali della formazione e della degradazione delle rocce, dei minerali e della materia organica. È necessario comprendere il ruolo della biomineralizzazione per capire i cicli biogeochimici e gli scambi atmosfera-litosfera-biosfera. Significanti progressi sono stati fatti per quanto riguarda i cicli di elementi ben conosciuti, come Fe, N e S. Tuttavia, altri cicli (come ad esempio quello del Ba) non sono ancora perfettamente approfonditi e potrebbero anche essere correlati ad attività batterica.

5.2. La biomineralizzazione

I tappeti microbici sono ampiamente riconosciuti come i primi ecosistemi apparsi sulla Terra (Tice & Lowe, 2004, 2006; Noffke *et al.*, 2006) e sono presenti nell'ecosistema terrestre da ben 3 miliardi di anni (Hofmann *et al.*, 1999; Schopf, 2006). Attraverso il tempo geologico, i tappeti microbici hanno influenzato l'evoluzione del pianeta, cambiando le condizioni di ossidoriduzione mediante processi di fotosintesi, dovuti all'attività di cianobatteri, (Kasting, 1991; Holland, 1994; Des Marais, 1995, 2000; Farmer, 2000; Kasting

& Howard, 2006), fissando l' N_2 , e mediante la produzione di grandi quantità di idrogeno, che venne disperso nello spazio (Hoehler *et al.*, 2001). Spesso considerati ecosistemi ad alta adattabilità, i tappeti microbici sono importanti modelli per studiare le interazioni microbiche, la loro biogeochimica (ad es. cicli del carbonio, azoto, zolfo) e le interazioni tra microbi e minerali (precipitazioni/dissoluzione dei carbonati, dei silicati e degli ossidi). Lo studio dei batteri che sono adattati ad ambienti estremi potrebbe offrire nuove prospettive per il controllo dell'inquinamento e per i biorimedi. Gli esperimenti di mineralizzazione usando organismi estremofili potrebbe inoltre spingere la comprensione dei processi biogeochimici che si assume siano esistiti sulla terra primordiale, e in altri posti. Questa ricerca potrebbe anche permetterci di stabilire più precisamente i collegamenti tra la maggior parte dei processi chimici e geologici, fino a definire i limiti per lo sviluppo della vita. Per esempio lo studio dei batteri alofilici e degli Archea, che possono indurre una mineralizzazione in ambienti ipersalini a bassa temperatura, potrebbe svelare se è possibile l'esistenza di microbi su Marte. La precipitazione di carbonati di Fe e Mg con morfologie di tipo sferulitico dovuta a batteri, potrebbe rivelare se una simile morfologia osservata su carbonati sferulitici provenienti da meteoriti marziane, potrebbe essere di origine batterica. L'analisi delle proprietà dei tappeti microbici e del loro passato, fanno di questi ecosistemi degli oggetti ideali per studi astrobiologici di potenziali firme biologiche e per la scoperta della vita extraterrestre (Toporsky *et al.*, 2003).

Sebbene ci sia una ampia evidenza per l'origine biogenica di stromatoliti datate a 3.5 miliardi di anni fa (Hofmann *et al.*, 1999; Allwood *et al.*, 2006, 2007), rimangono aperte molte controversie circa il ruolo potenziale dei processi abiotici nella formazione di queste strutture laminari (Buick *et al.*, 1981; Lowe, 1994; Grotzinger & Knoll, 1999; Lindsay *et al.*, 2003). Inoltre anche i tappeti microbici contemporanei vengono intensamente studiati al fine di capire il passato (Krumbein *et al.*, 2003), fornendo preziose informazioni sul ruolo dei microbi nella precipitazione dei minerali.

Un punto critico per l'interpretazione del record geologico consiste sicuramente nella comprensione delle interazioni tra microbi e minerali.

Il ciclo del carbonio mediato da attività microbica, specialmente se relativo alla precipitazione ed alla dissoluzione dei carbonati, è uno dei campi in più rapida espansione tra le Biogeoscienze. Le comunità microbiche, hanno una capacità unica nell'alterare il bilancio tra forme del carbonio "ossidate e ridotte" (ad esempio materia organica e CO_2). A seconda del pH e dell'alcalinità dei carbonati, l'anidride carbonica può essere presente nelle acque come ione carbonato, che forma dei legami con i cationi tipo Ca^{2+} ed Mg^{2+} per formare minerali carbonatici. Questo processo di precipitazione dei minerali, come risultato di interazioni tra l'attività biotica e l'ambiente, viene denominato mineralizzazione bio-indotta (McConnaughey, 1989; Franke & Bazylinski, 2003; Weiner & Dove, 2003). Un tipo specifico di mineralizzazione bio-indotta è la mineralizzazione indotta da microorganismi, e quindi dovuta alla loro attività metabolica.

Al contrario, la mineralizzazione bio-controllata è un processo radicalmente differente, nel quale l'attività cellulare guida la nucleazione, la crescita, la morfologia e la disposizione finale del minerale, con la formazione di uno scheletro interno o esterno (come ad esempio nelle alghe calcaree, molluschi, echinodermi o mammiferi) (Addadi & Weiner, 1989; Lowenstam & Weiner, 1989; Weiner & Dove, 2003).

Infine il termine "*mineralizzazione influenzata biologicamente*" introdotto da Dupraz *et al.* 2009, si riferisce ad una mineralizzazione passiva della materia organica. In questo tipo di mineralizzazione sono i parametri esterni ed ambientali più che le attività microbali,

ad essere responsabili della creazione delle condizioni (ad esempio l'aumento dell'alcalinità) per la precipitazione minerale mentre la presenza di organismi viventi non è richiesta. Tuttavia una matrice organica è coinvolta nella precipitazione "influenzata biologicamente", influenzando la morfologia e la composizione dei cristalli attraverso le interazioni tra il minerale che si forma e la materia organica, la quale serve come *template* per la precipitazione.

La conoscenza approfondita della formazione dei minerali controllati, indotti od influenzati, potrebbero rivelare molte caratteristiche comuni chimiche e strutturali, specialmente quelle relative alla matrice organica nella quale il minerale si è formato e cresce. Lo studio della precipitazione carbonatica nei tappeti microbici facilita la comprensione del ruolo della matrice organica, o dell'EPS (sostanze polimeriche extracellulari) per la composizione e la morfologia dei prodotti minerali. Spostando il fuoco della ricerca principalmente sui processi rispetto allo studio di specifici ambienti deposizionali, emerge chiaramente come il controllo dell'alcalinità sia il responsabile principale della produzione degli ioni carbonatici e della natura della materia organica nella quale il minerale si forma.

5.3. Definizione di biominerale, organominerale e microbialite

Il termine biominerale può avere diverse definizioni; in generale esso si riferisce ad un minerale prodotto da organismi viventi ed è costituito sia da componenti organiche che da minerali (Weiner & Dove, 2003; Skinner & Jahren, 2003). I biominerali, confrontati con i minerali prodotti inorganicamente, spesso mostrano specifiche proprietà di forma, taglia, cristallinità, composizione isotopica e di elementi in tracce (Weiner & Dove 2003).

Nella definizione introdotta da Mann (2002); Perry *et al.* (2007) per biominerale si intende un prodotto di una mineralizzazione biologicamente controllata e in questo senso i biominerali sono da considerare come una prova della vita (come per esempio i fossili degli organismi). Quest'ultima definizione esclude la formazione di minerali indotti biologicamente.

Il termine "*organominerale*" fu proposto da Perry *et al.* (2007) per "ogni minerale precipitato dall'interazione tra composti organo-polimerici, bioorganici e/o organici non biologici, senza evidenza di un controllo biologico diretto scheletrico, intracellulare o extracellulare. Gli organominerali sono perciò un'evidenza indiretta della vita (Perry *et al.*, 2007). Al fine di confermare la possibile origine biotica di un organominerale, è necessario prendere in considerazione la presenza e le proprietà intracristalline della materia organica, la mineralogia, la morfologia dei cristalli e la geochimica (composizione elementare e degli isotopi) del minerale, ecc..

Il termine *organominerale* tuttavia non corrisponde ai prodotti dei processi di organominorganomineralizzazione come descritti originalmente da Trichet & Défarge (1995).

In Trichet & Défarge (1995) il termine organominorganomineralizzazione viene riferito ad una precipitazione mediata da substrati organici non viventi presenti nei suoli e nei sedimenti.

È importante notare che questa definizione, che non comprende la biomineralizzazione indotta, è stata successivamente utilizzata da altri autori in maniera più restrittiva come "organominorganomineralizzazione *sensu stricto*" mentre per "organominorganomineralizzazione *sensu lato*" si intendono tutti quei processi che portano la formazione di organominorganominerali come definito da Perry *et al.* (2007).

I depositi minerali risultanti dalla organominorganomineralizzazione *sensu lato* (mine-

realizzazione indotta ed influenzata da comunità microbiche) sono chiamati microbialiti (Burne & Moore, 1987). Altri termini come microlite (Riding, 1991), automicrite (Wolf, 1965; Reitner *et al.*, 1995) o organomicrite (Reitner *et al.*, 1995) sono anche usati. La maggior parte delle microbialiti possono essere classificate in tre principali categorie basate sulle loro caratteristiche macroscopiche (Riding, 1991; Dupraz & Strasser, 1999): le stromatoliti, a tessitura laminata (Monty, 1977; Semikhatov *et al.*, 1979); le tromboliti, a tessitura grumosa (Aitken, 1967; Kennard & James, 1986; Turner *et al.*, 2000; Shapiro, 2000); e le leioliti, senza una tessitura ben definita (Braga *et al.*, 1995). Questi tre tipi di microbialiti possono mostrare un'ampia varietà di microstrutture tra cui micropeloidali, o micritica a tessitura densa o agglutinata (Riding, 1991; Dupraz & Strasser, 1999).

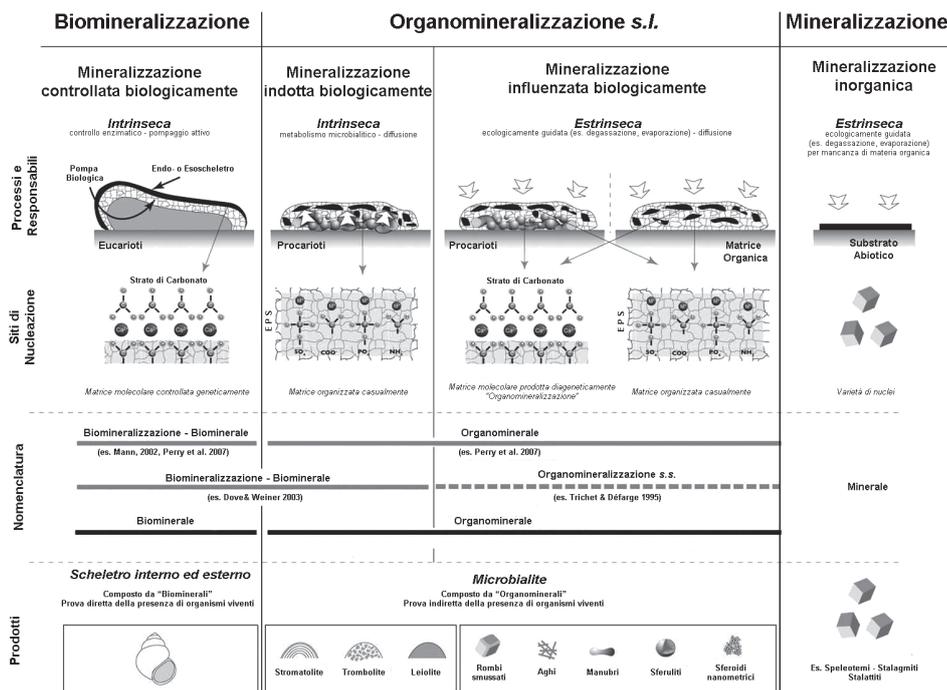


Fig. 5.1. Classificazione dei processi e dei termini di mineralizzazione che mostra i differenti tipi di mineralizzazione in relazione della materia organica, in vita (biota) e non vita (abiota).

I prodotti qui illustrati sono alcuni esempi risultati dalla precipitazione biogenica.

- L'organomineralizzazione in *sensu lato*, si riferisce ai processi di precipitazione minerale su una matrice organica, che non è geneticamente organizzata. Il processo di mineralizzazione può essere intrinseco (metabolismo microbico) o estrinseco (es. degassazione e evaporazione). L'organomineralizzazione può essere attiva (indotta biologicamente) o passiva (influenzata biologicamente).
- L'organomineralizzazione in *sensu stricto* (Trichet & Défarge 1995), si riferisce ad un riordinamento della matrice organica alterata diageneticamente in un template di precipitazione. La mineralizzazione influenzata biologicamente è un concetto che include tutte le mineralizzazioni passive partendo da un substrato organico.

In alcuni tipi di microbialiti, la materia organica vivente o morta gioca un ruolo prominente. Le prime ipotesi sul ruolo della materia organica sedimentaria nella precipitazione dei minerali in ambienti naturali sono state pubblicate negli anni 60 in alcuni lavori sulla formazione di depositi microbali, ooliti e coproliti (Trichet, 1967, 1968; Mitterer, 1968; Morse *et al.*, 2007). Queste ipotesi sono basate sulle similitudine tra la composizione della frazione organica di questi corpi carbonatici e quella della matrice biominerale, entrambe

ricche in amminoacidi. Lavori precedenti evidenziano che la materia organica dissolta può favorire la precipitazione di carbonato di calcio dalle acque (Mitterer, 1968; Trichet, 1968; Trichet & Défarge, 1995).

Reitner (1993); Reitner *et al.* (1995) hanno ipotizzato che i processi mediati dalla matrice organica sono i responsabili per la formazione di automicrite e di peloidi nelle moderne microbialiti e nei tessuti spugnosi provenienti da cavità presenti nelle biocostruzioni.

Sebbene sia difficile da valutare, sia perché non di facile correlazione al ruolo diretto dell'attività biotica, e sia perché negato da molti geobiologi, non è possibile disconoscere l'impatto dell'organomineralizzazione nella formazione dei sedimenti e dei suoli. I lavori citati in precedenza e rivisti da Défarge *et al.*, 2009, hanno già documentato le evenienze dei processi di organomineralizzazione nei principali ambienti sulla superficie terrestre, da acque fredde e profonde alle acque superficiali calde, attraverso laghi iposalini fino ad alcalini, e suoli terrestri. Essi fanno parte della formazione di biocostruzioni calcaree come le microbialiti, mud mounds e reef.

È oltre ad ogni dubbio che l'attività batterica e la formazione dei minerali sono intimamente correlati in una vasta gamma di ambienti, lo studio della complessa interazione tra processi biotici ed abiotici nella precipitazione dei minerali è solo agli inizi (Siering, 1998). Le conoscenze attuali su come i batteri inducono o mediano la biomineralizzazione sono molto lontane dalla completezza e le cause che sono alla base della mineralizzazione batterica sono tuttora oggetto di controversia. Per esempio, alcuni ricercatori credono che c'è un controllo genetico sulla precipitazione dei minerali ad opera di batteri (Barabesi *et al.*, 2007), mentre altri ricercatori sostengono che i batteri inducono/mediano la precipitazione dei minerali semplicemente come un risultato della loro attività metabolica senza alcun controllo genetico diretto (Knorre & Krumbein 2000; Rodriguez-Navarro *et al.*, 2007).

La presenza di organomicriti e la loro origine in ambienti afotici recenti è stata già dimostrata (Reitner, 1993; Zankl, 1993; Reitner & Neuweiler, 1995). Bosence & Bridges (1995) descrivono i mud mounds come "costruzioni carbonatiche composte principalmente da fango carbonatico, fango peloidale o micrite". La presenza costante ed estensiva di microbialiti nel record geologico indica che i microbi hanno dominato le costruzioni carbonatiche, indipendentemente dal tempo o dallo spazio. Carbonati microbiali si possono formare in ambienti aerobici o anaerobici a causa della grande varietà di reazioni chimiche che avvengono nelle comunità microbiche e nei biofilm (rimozione fotosintetica della CO₂, metano genesi, riduzione dei solfati, riduzione dei nitrati, ammonificazione degli amminoacidi; Castanier *et al.*, 1999).

Una grande varietà di microrganismi sono implicati nella carbonatogenesi. Comunque la loro diretta caratterizzazione in antichi sistemi sedimentari è limitata dal potenziale di fossilizzazione estremamente basso di molti microrganismi. La composizione di una comunità originale (produttori primari, zoo plankton, batteri aerobici ed anaerobici, microrganismi bentonici, ecc.) è molto difficile da valutare tramite metodi tradizionali, persino in ambienti recenti. Molti studi hanno confermato che le tecniche di geochimica organica possono essere usate per tracciare la presenza di microrganismi con il riconoscimento di fossili molecolari, i biomarkers (Michaelis & Albrecht, 1979; Tissot & Welte, 1984; Mycke *et al.*, 1987; Hefter *et al.*, 1993). I biomarkers sono fossili molecolari complessi, derivati da composti biochimici prodotti da organismi viventi nel passato, che permettono di avere informazioni sull'origine della materia organica e sulle condizioni paleo ambientali.

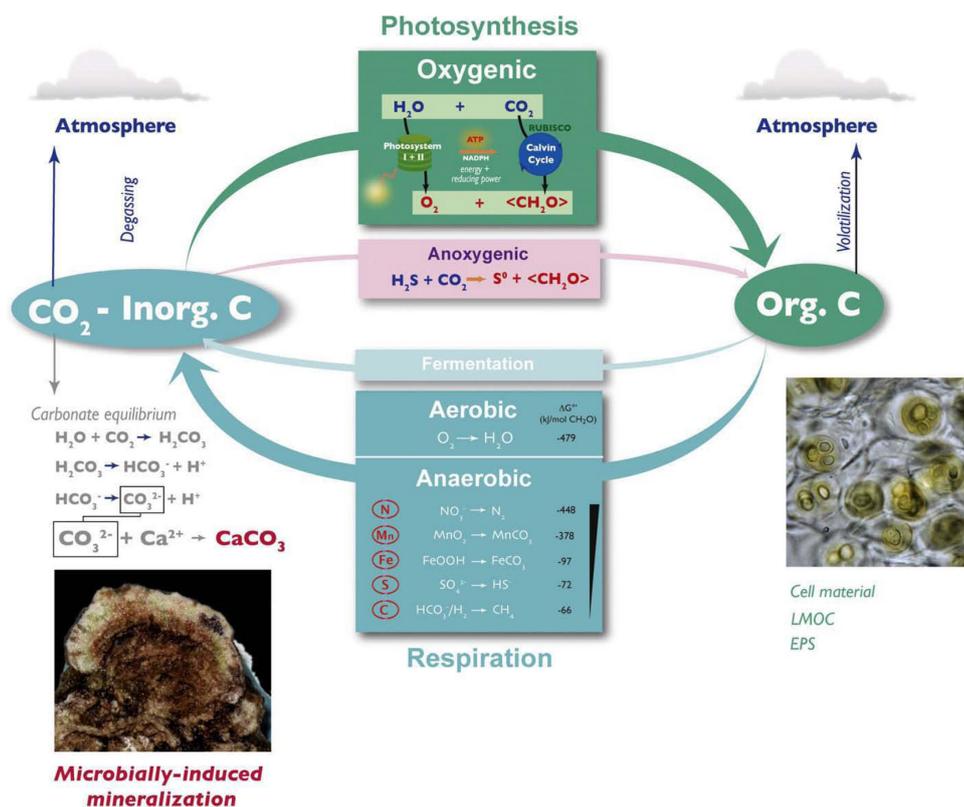


Fig. 5.2. Mediazione microbiologica del ciclo del carbonio. Attraverso trasformazioni metaboliche, i microbi influenzano l'equilibrio delle diverse forme di carbonio, il più ridotto (CH_2O) e il più ossidato (CO_2). Il carbonio organico è formato attraverso fotoautotrofia. Durante questo processo, la CO_2 è ridotta (fissata) in composti utilizzando rispettivamente l'energia luminosa e l'acqua (fotosintesi ossigenica) o composti di zolfo (fotosintesi anossica) come donatore di elettroni, produzione di zolfo elementare O_2 (o solfato). La cella materiale, EPS, e il carbonio organico a basso peso molecolare sono riciclati da vari gruppi di batteri eterotrofi, che svolgono diversi tipi di respirazione (l'inverso del processo di fotosintesi). La respirazione aerobica usa O_2 come accettore terminale di elettroni (TEA); gli elettroni sono disponibili dall'ossidazione della materia organica, o in alternativa da "donatori" di elettroni inorganici, ad esempio, H_2 , HS^- , NH_4^+ , mentre la respirazione anaerobica può utilizzare una vasta gamma di TEA, ad esempio, $Fe(III)$ / $Mn(IV)$, NO_3^- , SO_4^{2-} . La resa energetica (ΔG°) è in funzione della differenza di potenziale standard tra l'elettrodo donatore e accettore ($\Delta G^\circ = nF\Delta E' - \Delta G$). Il carbonio inorganico prodotto durante la respirazione in grado di fornire ioni di carbonato che si legano a cationi modulo di minerali carbonatici (mineralizzazione indotta microbialiticamente). Il ciclo del carbonio mediato microbialiticamente è strettamente collegato i cicli di altri elementi (S, N, Fe, O) che funzionano come donatori o accettori di elettroni. Da Dupraz *et al.* (2009).

5.4. Genesi dei carbonati dal punto di vista microbiogeologico

In natura la precipitazione di carbonato teoricamente può verificarsi a seguito di numerosi processi.

1. Precipitazione chimica abiotica da soluzioni sature per evaporazione, l'aumento della temperatura e/o diminuzione della pressione,
2. Produzione dello scheletro esterno o interno da organismi eucarioti,
3. La riduzione della pressione CO_2 sotto effetto di processi autotrofi (fotosintesi, metanogenesi),
4. L'induzione fungale (Callot *et al.*, 1985; Verrecchia & Loisy, 1997);
5. L'induzione eterotrofa batterica.

Il contributo nella formazione di carbonati ad opera di batteri è stato sospettato per anni (Drew, 1910a, b; Kellerman, 1915, Berkeley, 1919; Lipmann 1924; Molish, 1924; Nad-

son, 1928; Krumbein 1968, 1974, 1978) ma è rimasto irrisolto fino ad esperimenti recenti nei laboratori microbiogeologici che studiarono le vie metaboliche coinvolte, le modalità e le condizioni della formazione di particelle solide e valutarono la produttività batterica carbonatica (Krumbein, 1979a, b; Castanier, 1987; Riege *et al.*, 1991; Le Me'tayer-Levrel, 1996; Castanier *et al.*, 1997, 1999).

5.5. Le vie metaboliche della formazione del carbonato di calcio

La produzione di particelle di carbonato di calcio attraverso l'attività batterica può seguire diversi percorsi metabolici:

Percorsi autotrofi

In autotrofia, sono coinvolte tre vie metaboliche: metanogenesi non metilotrofica (Marty, 1983), la fotosintesi anaerobica e la fotosintesi aerobica. Tutti e tre i percorsi utilizzano CO₂ come fonte di carbonio per la produzione di materia organica. Così, essi inducono diminuzione di CO₂ batteri nel microambiente e quando sono presenti ioni di calcio è favorita la precipitazione di carbonato di calcio (Fig. 5.3.).

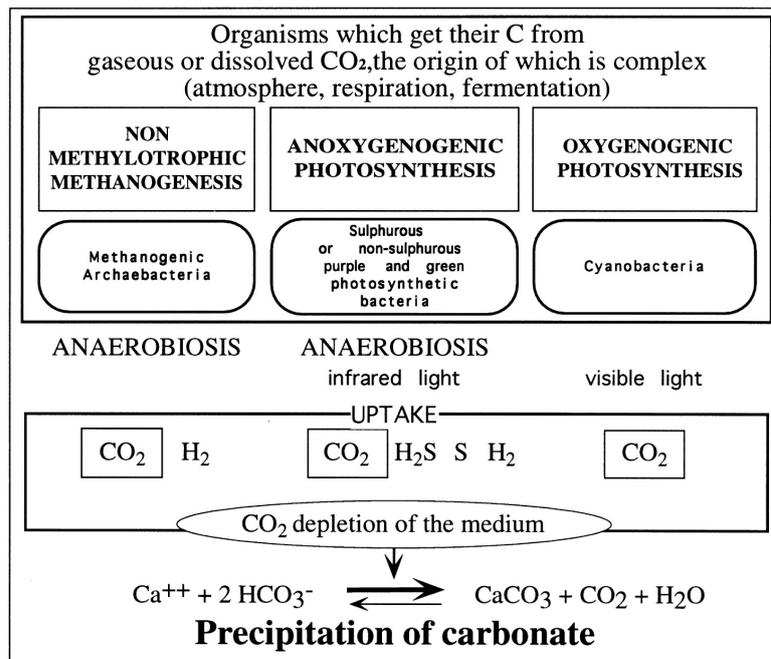


Fig. 5.3. Produzione di carbonato di calcio indotta da batteri in autotrofia. Da Castanier et al. (1999).

Percorsi eterotrofi

Nelle vie eterotrofiche possono verificarsi due processi batterici spesso in concomitanza: la precipitazione passiva e la precipitazione attiva.

Precipitazione passiva

La precipitazione passiva o carbonatogenesi passiva opera con la produzione di ioni carbonato o bicarbonato e induce modificazioni chimiche che portano alla precipitazione di carbonato di calcio. Possono essere coinvolti due cicli metabolici: il ciclo dell'azoto e il ciclo dello zolfo.

Nel ciclo dell'azoto, la precipitazione batterica passiva segue tre percorsi diversi:

1. l'ammonificazione di amminoacidi in condizioni aerobiche (cioè in presenza di ossi-

- geno o gas disciolti), e in presenza di sostanza organica e di calcio;
- la riduzione differenziata dei nitrati in condizioni anaerobiche (cioè in assenza di ossigeno) o microaerobiche (cioè in quantità di ossigeno molto basse), in presenza di sostanza organica, calcio e nitrati;
 - la degradazione di urea o acido urico in condizioni aerobiche, in presenza di sostanza organica, calcio, e urea o acidi urici. Sia urea sia acido urico provengono da attività eucariotica, in particolar modo da quella dei vertebrati.

Questi tre processi inducono la precipitazione di ioni carbonato e bicarbonato e, come prodotti metabolici finali, l'ammoniaca che induce aumento del pH (Fig. 5.4.).

Quando la concentrazione di HC si riduce, l'equilibrio di carbonati-bicarbonati sono spostati verso la produzione di ioni CO_3^{2-} . Se sono presenti ioni calcio, si verifica la precipitazione di carbonato di calcio. Se invece non sono presenti ioni Ca^{2+} (e/o cationi bivalenti) gli ioni carbonato e bicarbonato non possono accumularsi, il pH aumenta e l'attività batterica può favorire la formazione di zeoliti. Questo accade attualmente in laghi alcalini, ad esempio in Kenya (Castanier *et al.*, 1993).

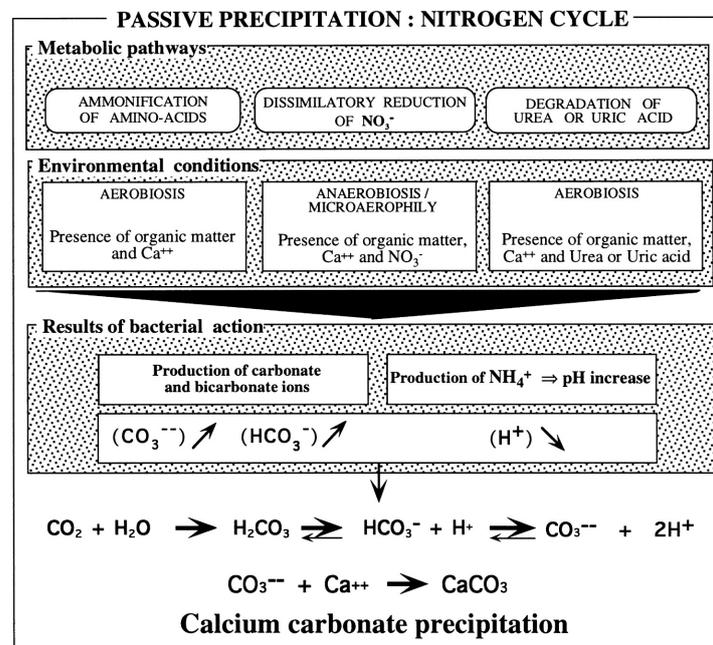


Fig. 5.4. Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dell'azoto.

Nel ciclo dello zolfo, i batteri utilizzano una sola via metabolica: la riduzione differenziata dei solfati (Fig. 5.5.).

L'ambiente deve essere anossico e ricco in sostanza organica, calcio e solfato. L'utilizzo di questa via fa sì che i batteri producono carbonato, ioni bicarbonato e solfato d'idrogeno. Se gli ioni di calcio sono presenti, la precipitazione di carbonati di Calcio dipende dalla presenza di solfato d'idrogeno. Se il solfato d'idrogeno degassa, induce un aumento del pH e favorisce la precipitazione di carbonato di calcio. D'altra parte, il solfato d'idrogeno può essere utilizzato da altri batteri. Se sono coinvolti nel processo batteri fototrofi anaerobici, il solfato d'idrogeno viene ossidato in zolfo che forma depositi intra- o extra-cellulari. L'ossidazione del solfato di idrogeno induce un aumento del pH favorendo la precipitazione di CaCO_3 . Se nel processo sono coinvolti batteri aerobici solfato-ossidanti, essi producono ioni solfato. Insieme con gli ioni idrogeno dell'acqua questi creano acido solforico, il pH diminuisce e non favorisce la precipitazione di carbonato di calcio. Analo-

gamente se il solfato di idrogeno non viene utilizzato dai batteri il pH diminuisce e non precipita CaCO_3 .

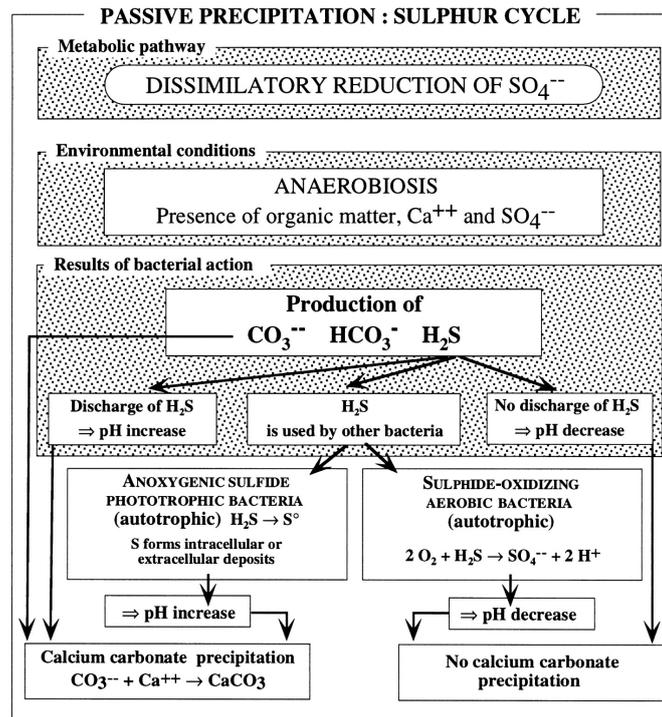


Fig. 5.5. Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dello zolfo.

Precipitazione attiva

La precipitazione attiva o biologicamente controllata è indipendente dalle altre vie metaboliche precedentemente menzionate. Le particelle carbonatiche sono prodotte da scambi ionici attraverso le membrane cellulari dall'attivazione di pompe o canali ionici calcitici e/o magnesiaci, probabilmente accoppiati a produzione di ioni carbonato. Numerosi gruppi batterici sono in grado di gestire tali processi.

In tutti gli esperimenti la carbonatogenesi sembra essere la risposta della comunità batterica eterotrofa ad un arricchimento dell'ambiente in materia organica. Dopo una fase latente, c'è un'esponenziale aumento di batteri accompagnato ad un accumulo di prodotti metabolici. Questo induce un aumento di ioni carbonato e idrogeno carbonato e, secondo diversi percorsi, un aumento del pH che favorisce la precipitazione carbonatica. Questa fase termina in uno stato stazionario quando finisce la maggior parte dell'arricchimento iniziale in materia organica.

La carbonatogenesi avviene durante la fase esponenziale e finale più o meno dopo l'inizio dello stato stazionario.

5.6. Relazioni tra batteri, minerali e condizioni ambientali: esperimenti *in situ* con l'eutrofizzazione

I prodotti solidi di batteri carbonatogenici sono stati studiati in acque carsiche eutrofizzate in sorgenti naturali situate a Les Cugnes vicino Les Eyzien (Castanier, 1987). I primi prodotti solidi sono probabilmente amorfi e forse all'inizio idratati (Castanier *et al.*, 1988). Essi appaiono sulla superficie dei batteri come patch o strisce che si estendono e si estendono fino a formare un rivestimento rigido (involucro). In altri casi, le particelle solide si formano all'interno del corpo cellulare, e vengono secrete dalle cellule.

Tutte queste piccole particelle, includono più o meno cellule batteriche calcificate, assemblate in aggregati biominerali che spesso mostrano strutture "precristalline" o "procristalline". In questa fase la calcificazione tende ad organizzarsi quasi in strutture dendritiche o fibroidali, che possono essere considerate come possibili precursori degli ooidi (Castanier *et al.*, 1989), gli angoli di tali strutture sono generalmente stretti, ma non esattamente come quelli del sistema romboedrico, né quello ortorombico; non sono cioè soggetti alle regole fisiche cristallografiche. L'aggregazione di queste particelle forma aggregati biocristallini secondari o *buildup* che mostrano progressivamente strutture cristalline. Questa fase dovrebbe corrispondere alla carbonatogenesi passiva.

5.7. Produttività batterica eterotrofica e implicazioni geologiche

Quantitativamente, la produzione di carbonato dipende dalle popolazioni batteriche, dalle condizioni ambientali (temperatura, salinità, ecc.), dalla qualità di nutrienti disponibili e dal tempo.

In laboratorio sono state testate le vie metaboliche eterotrofe, attraverso una serie di esperimenti effettuati sulla specie *Bacillus Cereus*, un batterio eterotrofo in grado di dare inizio all'ammonificazione di amminoacidi e riduzione di nitrato (Castanier *et al.*, 1999).

Nell'esperimento mostrato in figura 5.6. la composizione media contiene inizialmente 4g/l di materia organica (Castanier *et al.*, 1999). Con un input nutritivo di 4 g/l di materia organica, sono stati ottenuti 2,4 g/l di calcite al giorno (Le Mètayer-Levrel, 1996).

Il "campo carbonatogenico" (o campo del carbonato di calcio) può essere definito come il rapporto tra il peso della materia organica e il peso del carbonato di calcio prodotto per litro. Nell'esempio precedente ciò vale 0,6. Il campo carbonatogenico dipende dal tipo di ceppo batterico, molti mostrano campi intorno a 0,5, mentre il più basso osservato è di circa 0,2 (Castanier, 1984; Le Mètayer-Levrel, 1996; Castanier, 1999). Comunque i campi menzionati riguardano esperimenti con ceppi monospecifici. In natura la carbonatogenesi è prodotta da popolazioni plurispecifiche.

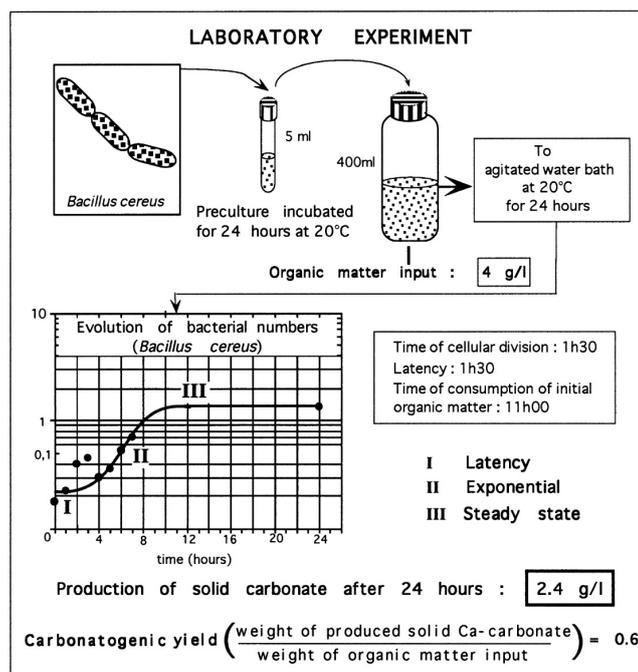


Fig. 5.6. Esperimento di laboratorio con il batterio *Bacillus cereus*. Da Castanier *et al.* (1999).

Attualmente la sedimentazione della materia organica negli ambienti marini varia: da 20 g/m² per anno, in zone oceaniche aperte e povere in nutrienti a circa 10000 g/m² per anno nelle zone litorali e lagunari (Basso *et al.*, 1977; Allen *et al.*, 1979).

In tali condizioni e assumendo una produzione di carbonato di calcio di 0,5 e una densità calcitica di 2,5, la carbonatogenesi batterica è in grado di produrre in un anno, uno strato di CaCO₃ con uno spessore che può variare tra 4 m e 2 mm (Fig. 5.7.). La carbonatogenesi batterica eterotrofica in tal modo può formare uno strato di carbonato spesso da 4 a 2000 metri in un milione di anni. Volendo effettuare un confronto, con la composizione attuale dell'acqua di mare, ed assumendo un tasso medio di evaporazione oceanica di 150 mm per anno, tale processo fisico potrebbe produrre uno strato di carbonato di calcio di 15m. Sulle piattaforme continentali attualmente la deposizione di materia organica è compresa tra 150 e 1000 g/m² per anno.

Tali considerazioni, quando applicate ad esempi del record geologico, suggeriscono che la carbonatogenesi di batteri eterotrofi è molto più importante di quella abiotica (Castanier *et al.*, 1997,1999).

Environments	OCEAN	LITTORAL and REEFS	PARALIC
Organic matter production	20 g/m ² /y	1000 g/m ² /y	10 000 g/m ² /y
Potential bacterial solid carbonate production	10 g/m ² /y	500 g/m ² /y	5 000 g/m ² /y
Carbonatogenic yield : 0.5			
Resulting limestone thickness per year	4 μm	0,2 mm	2 mm
per million year	4 m	200 m	2000 m

Fig. 5.7. Potenziali tassi di deposizione di calcari attraverso processi batterici aerobici eterotrofici. Da Castanier *et al.* (1999).

6. I BIOMARKER E LA MATERIA ORGANICA SEDIMENTARIA

6.1. Origine e processi di accumulo della materia organica

La materia organica (MO) è un costituente delle rocce sedimentarie come i minerali e i fossili (Fig. 6.1.). L'abbondanza della MO varia dal 2% (in peso) nei sedimenti argillosi delle piattaforme continentali, a circa 0,4% nei sedimenti profondi oceanici. Inoltre, in alcuni casi particolari, può costituire fino al 90%, come i carboni, le torbe o le rocce madri di petrolio.

Il carbonio sedimentario intrappolato nelle rocce rappresenta una quantità stimata di circa 25000 volte la massa degli organismi che vissero (o vivono) in un determinato istante sulla Terra.

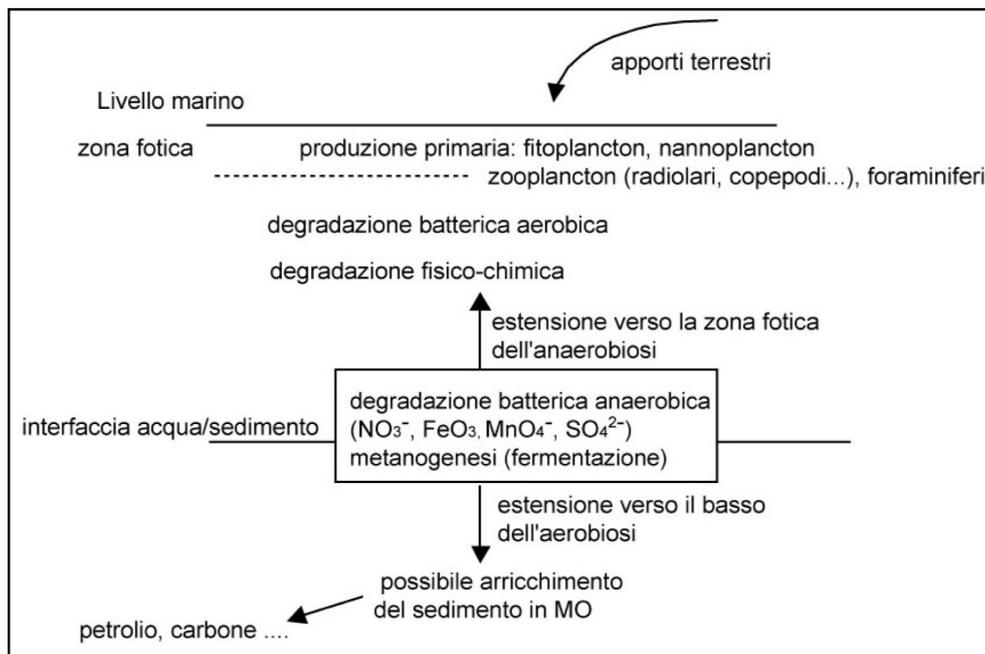


Fig. 6.1. Processi di formazione della materia organica. Da Guido (2006).

L'origine della MO sedimentaria nei sedimenti marini è in parte alloctona (apporti fluviali di detriti vegetali superiori) ed in parte autoctona (derivante dall'attività biologica nella colonna d'acqua).

Questa ultima è legata: alla produzione primaria nella zona fotica (0 – 50m circa di profondità), ad opera di cianobatteri, batteri fotosintetici verdi e purpurei e di eucarioti (come le diatomee, i dinoflagellati e i coccolitoforidi); all'attività di organismi eterotrofi come lo zooplancton (radiolari, copepodi e foraminiferi) e batteri aerobici e anaerobici (degradazione enzimatica).

Tutti gli organismi sono costituiti da composti biosintetici, come proteine, lipidi, zuccheri e cellulosa, ovviamente con strutture chimiche e proporzioni differenti. Pertanto la MO sedimentaria corrisponde ad una miscela complessa e molto diversificata.

Queste sostanze, una volta inglobate nei sedimenti, subiscono al procedere del seppellimento, numerose e spesso profonde trasformazioni chimico-fisiche attraverso una fase iniziale di degradazione batterica che si esplica nei primi centimetri di sedimento sino agli stadi più avanzati di degradazione termica (alcuni chilometri di profondità) che portano alla formazione di petroli e gas naturali.

I contributori si sono evoluti nel corso del tempo geologico. Per esempio per tutto il Proterozoico le associazioni erano dominate da batteri fotosintetici, da cianobatteri e da archeobatteri. Dal Cambriano al Devoniano medio la MO è costituita prevalentemente da materiale generato da organismi fitoplanctonici. A partire dal Devoniano medio con la comparsa delle piante terrestri la MO assume un ruolo primario. Dal Giurassico i coccolitoforidi predominano, associati ai primi foraminiferi, nella produzione fitoplanctonica. Nel Cretaceo i silicoflagellati e le diatomee emergono e dominano le associazioni.

Preservazione della Materia organica sedimentaria

La materia organica prodotta in *situ* nel mare (o nei laghi) e/o importata dai fiumi subisce generalmente un'intensa degradazione batterica (eterotrofa) in condizioni aerobiche o anaerobica sia nella colonna d'acqua sia nei sedimenti. Generalmente meno dell'1% della materia organica prodotta nella zona fotica si fossilizza. La MO fossilizzata si suddivide in solubile (oli, bitumi) e insolubile (kerogene).

Il kerogene è costituito dall'80% al 99% di materiale macromolecolare amorfo e insolubile, che deriva da processi di policondensazione delle molecole iniziali (Fig. 6.2.).

Questo network macromolecolare di materia organica nelle rocce sedimentarie, è molto complesso. Visto in sezione sottile, comunemente presenta un colore giallo, marrone o nero, a seconda della maturità termica (De Leeuw & Largeau, 1993).

Diversi autori hanno tentato di caratterizzarlo sulla base dei risultati delle analisi elementari e strutturali. La figura 6.2. rappresenta una delle più recenti rappresentazioni per un kerogene d'origine marina planctonica poco evoluto.

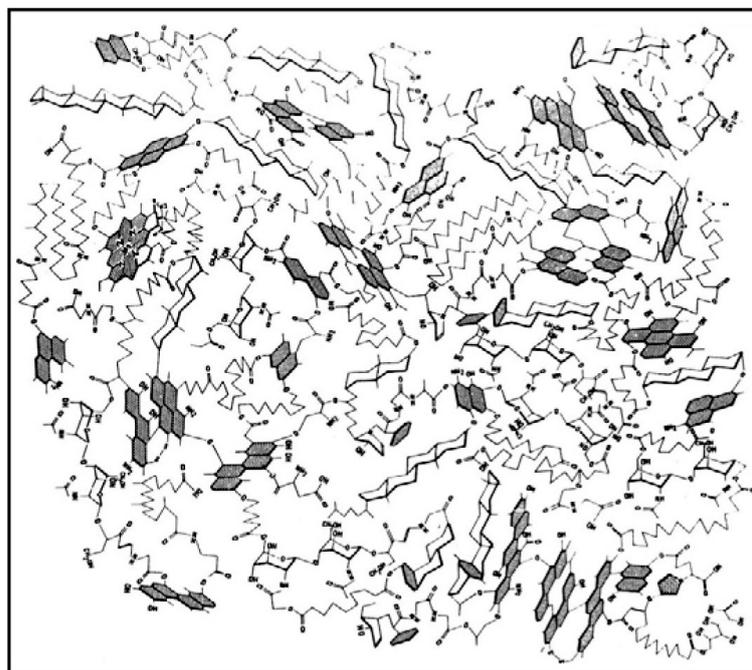


Fig. 6.2. Rappresentazione del kerogene di origine marina planctonica. Da Behar & Vandenbroucke (1986).

La fossilizzazione della materia organica e il suo accumulo nei sedimenti corrisponde alla formazione di kerogene nell'ambiente di deposito. Questo è controllato da sei processi diagenetici, limitanti o impediti la degradazione (ossidazione) della M.O. in CO₂, e dipendenti dalle condizioni ambientali e dalla natura degli organismi sorgenti.

1. La degradazione/ricondensazione consiste nella degradazione di biopolimeri, quali i polisaccaridi e peptici, in monomeri; una parte di questi ultimi può essere sottratta alla mineralizzazione totale e ricondensarsi secondo le reazioni di Maillard (formazione di legami peptidici).
2. La preservazione per assorbimento su minerali argillosi. Questo processo è stato recentemente proposto per spiegare la preservazione della MO labile in sedimenti attuali. La MO viene assorbita su siti particolari di argille che impediscono le azioni degli enzimi batterici. Infine le molecole organiche assorbite si ricondensano per dare kerogeni.
3. La sulfurizzazione naturale conduce alla formazione di macromolecole resistenti alla degradazione batterica tramite l'incorporazione abiogena di zolfo nello stadio precoce della diagenesi di alcuni lipidi e zuccheri.
4. La preservazione selettiva corrisponde alla preservazione preferenziale di macromolecole localizzate nella parete esterna di alcune specie di alghe refrattarie alla degradazione batterica e fisico-chimica. Secondo i taxa considerati questo materiale molto resistente può rappresentare circa il 33% della massa totale di un organismo.
5. L'incorporazione ossidativa messa in evidenza nelle geomacromolecole.
6. L'incapsulazione di unità proteiche osservata recentemente in sistemi fossili e attualmente ricchi in M.O..

Tipi di kerogene

Il diagramma di van Krevelen (1961), riportato in figura 6.3., illustra i campi di esistenza dei quattro tipi di kerogeni (I, II, III ed IV) che si distinguono per differenti rapporti atomici H/C ed O/C. Ad ogni tipo corrisponde una natura e/o un'origine particolare:

1. Il tipo I è caratterizzato da alti valori di H/C ($<1,5$) e da bassi valori di O/C ($>0,1$). Si tratta di kerogene contenente pochi composti aromatici e/o eteroaromatici (contiene N,S,O). Il "kerogene-tipo" di questa famiglia corrisponde ad un materiale molto alifatico di origine algale (derivante dalla specie *Botryococcus braunii*) o batterica, sedimentato in ambienti lacustri molto ristretti (caratterizzati da forte alcalinità e/o alta salinità). Esso può essere completamente destrutturato dall'azione batterica, o preservare la morfologia come nelle "bogheads" o nelle torbaniti (carbone d'alghe). Il processo di preservazione selettiva è all'origine di questi kerogeni.
2. Il tipo II è caratterizzato da valori dei rapporti atomici H/C ed O/C intermedi tra il tipo I ed il tipo III. Questi kerogeni sono di origine marina, generati da materiale derivato da fitoplancton, da zooplancton e da batteri. La diversità delle particelle è in generale molto grande. In tale kerogene anche se si possono osservare resti ben preservati in funzione del loro chimismo iniziale (per esempio le *Tasmanacee*, le *Leiosfere*, ecc.), la maggior parte del detrito organico è spesso costituito da materia organica amorfa, verosimilmente derivante da una biomassa planctonica autigena ed un bentos batterico. Questi sono i kerogeni che danno origine ai petroli grezzi e gas.
3. Il tipo III è caratterizzato da rapporti atomici H/C bassi (<1) e O/C ($>0,4$) molto alti. I kerogeni di questa famiglia provengono dall'accumulo di materiale generato da vegetali superiori. Sono costituiti essenzialmente da strutture aromatiche e si distinguono per le numerose funzioni ossigenate che contengono. Questi kerogeni sono i costituenti di numerosi carboni (ligniti, carboni ed antracite) e rocce madri di petrolio (es.: giacimenti indonesiani). Il tipo III può rappresentare anche la MO di tipo I o II molto degradata.

4. Il tipo IV corrisponde a materiale organico continentale o marino caratterizzato da un rapporto H/C basso, associato a valori di O/C molto alti. Questa famiglia corrisponde a materiale rimaneggiato o molto ossidato. I kerogeni di questa famiglia non costituiscono giacimenti di interesse economico.

Il tipo I e III sono ben definiti sul piano petrografico e geochimico, meno nette sono le differenze tra i tipi II e III (facies marine con apporti continentali o viceversa, zone deltizie, zone lagunari ecc.). Esistono anche rari casi in cui i tipi II e III costituiscono il contenuto organico della roccia. Questi casi richiedono dei paleoambienti con molti nutrienti e sviluppo fitoplanctonico notevole, sufficientemente anossici per assicurare la preservazione del deposito organico. Condizioni simili si possono individuare attualmente nelle piane tidali.

In funzione del chimismo queste differenti particelle, allo stadio precoce, hanno proprietà ottiche molto diverse. Le particelle idrogenate alifatiche (alghe ed exiniti) sono in generale molto fluorescenti. Al contrario le particelle molto aromatiche (vitrinite ed inertiniti) sono opache ed in generale non fluorescenti.

Numerosi kerogeni di rocce madri (Bacino di Parigi, Formazione Monterey in California, Vena del Gesso in Italia) o di carboni (Illinois, ligniti di Mequinenza in Spagna, torbe e carboni bituminosi della Nuova Zelanda), presentano valori in zolfo elevati, fino al 17% in peso, e sono caratterizzati da rapporti atomici S/C superiori a 0,04 e talvolta vicini di 0,1. In questo caso vengono definiti dei nuovi sottotipi di kerogeni a partire dai tipi classici I, II e III e cioè tipi I-S, II-S e III-S. Tali valori alti dei rapporti atomici vanno posti in relazione con il processo di preservazione della materia organica chiamato "sulfurizzazione". Le rocce madri di questo tipo sono particolarmente studiate, infatti, la presenza di zolfo nei kerogeni è all'origine di una generazione precoce di petroli (a basse profondità di seppellimento).

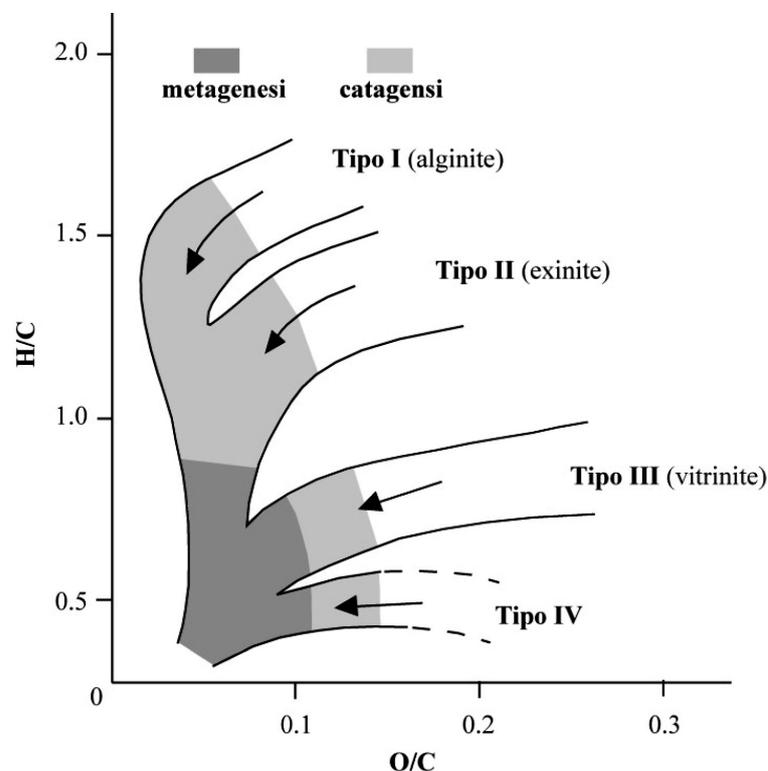


Fig. 6.3. Diagramma di van Krevelen. Le frecce indicano l'evoluzione termica dei diversi tipi di kerogene in funzione dei rapporti atomici idrogeno/carbonio (H/C) e ossigeno/carbonio (O/C) (da Guido, 2006).

Evoluzione diagenetica della materia organica

I rapporti atomici H/C ed O/C sono caratteristici anche dello stadio di maturità termica raggiunto dalla MO sedimentaria. I kerogeni delle differenti famiglie una volta seppelliti possono subire un'evoluzione (maturazione) controllata dalla temperatura e dal tempo (Fig. 6.3.). Questa evoluzione corrisponde ad una modifica delle strutture chimiche ed alla generazione di olio e di gas (Fig. 6.4.). Gli stadi di maturazione possono essere illustrati, eccetto che per il tipo IV (sterile), nel diagramma di van Krevelen (1961) (Fig. 6.3.) perché i rapporti atomici H/C ed O/C tendono ad evolvere durante la storia geologica del sedimento.

Tre linee evolutive delle coppie (H/C; O/C) convergono verso un polo carbonioso puro, la grafite, ma per tutte possono essere individuati tre stadi:

1. Diagenesi: il rapporto O/C diminuisce molto (perdite delle funzioni ossigenate), vengono generati CO_2 e H_2O .
2. Catagenesi: segue la diagenesi, il rapporto H/C diminuisce fortemente mentre il rapporto O/C resta approssimativamente costante. Perdite di CH, produzione di olio e quindi lo stadio terminale con produzione di gas: 75% pds in HC per il tipo I, 50% pds per il tipo II ed il 30% pds per il tipo III.
3. Metagenesi: il rapporto H/C diminuisce durante questo ultimo stadio di maturazione a causa di una riorganizzazione strutturale del residuo (verso strutture poliaromatiche come l'antracite) e dell'eliminazione del metano. La fase estrema di questa evoluzione è la grafitizzazione (liberazione di CH_4) sotto forma di gas secco.

La figura 6.4. illustra i meccanismi e i percorsi di trasformazione della materia organica nel corso dell'evoluzione termica.

I biomarkers contenuti nei bitumi, direttamente ereditati dalle molecole biologiche iniziali, scompaiono nel corso della catagenesi. Nel corso di questo stadio aumenta la proporzione relativa di bitumi "termici", nei quali i caratteri biologici non sono più percettibili. La frazione NSO dei bitumi diminuisce alla fine della catagenesi. Come per i kerogeni, gli eteroatomi danno vita anche alla formazione di gas carbonico ed acqua. Oltre questo stadio nella materia organica si distingue solo una piccola componente formata di eteroatomi, con legami molto stabili (per esempio ponti eteri).

L'evoluzione diagenetica consiste inizialmente in una degradazione, principalmente di origine batterica, dei biopolimeri iniziali. In seguito questi si ricondensano per formare geopolimeri insolubili che sono alla base della formazione del kerogene. Con la subsidenza e la temperatura, il kerogene subisce ulteriore evoluzione chimica. In una prima fase perde una grande parte del suo contenuto in eteroatomi, generalmente liberando gas carbonico, acqua, azoto ecc.. In una seconda fase avvengono delle reazioni di piroscissione termica che producono fasi fluide, oli e gas, essenzialmente composti da strutture idrocarboniose, e residui carboniosi in cui cresce l'aromaticità.

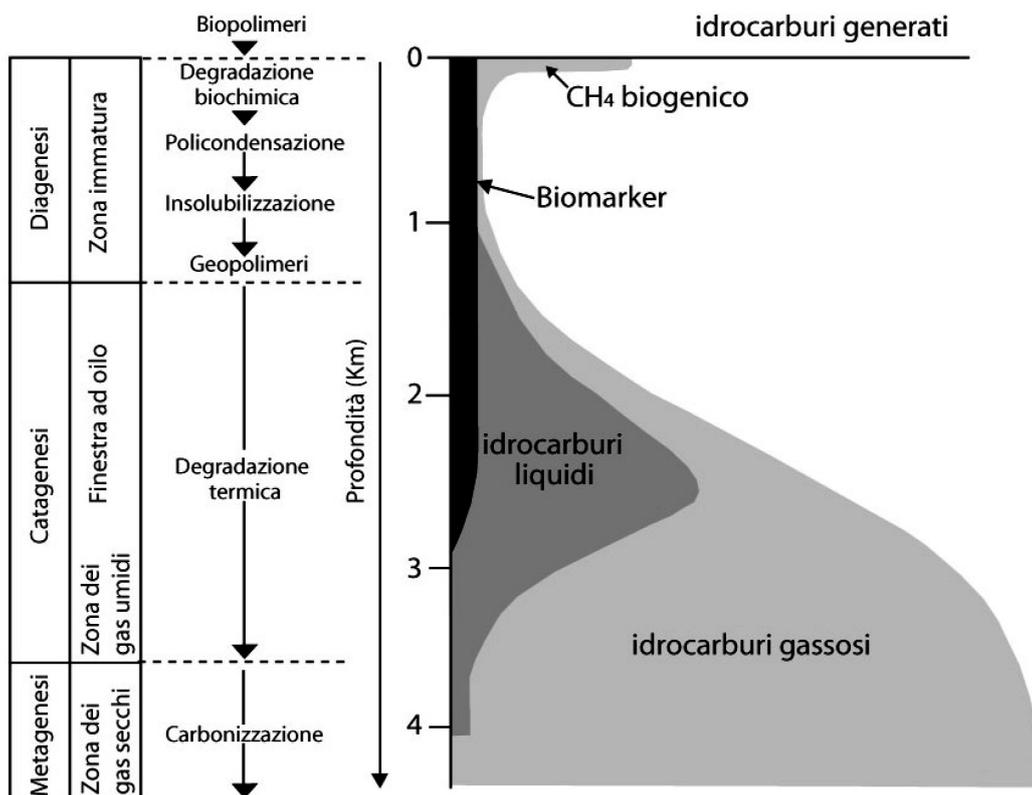


Fig. 6.4. Schema generale dell'evoluzione della materia organica. Da Guido (2006).

Nello stadio finale dell'evoluzione, il kerogene subirà soltanto una riorganizzazione mineralogica delle microstrutture, che tenderanno verso l'organizzazione cristallina della grafite, senza mai raggiungerla (eccetto che in alcuni rari casi di metamorfismo di contatto).

6.2. I biomarker

I biomarkers (Eglinton 1994; Eglinton & Calvin, 1967) sono fossili molecolari, ossia componenti organici lipidici o bituminosi preservati nei sedimenti, derivanti da precursori viventi. Sono composti di carbonio, idrogeno e altri elementi. Negli ambienti sedimentari, i lipidi che sfuggono alla procedura di rimineralizzazione sono comunemente ridotti chimicamente a "scheletri di idrocarburi". Queste molecole possono essere preservate nelle rocce sedimentarie e negli oli crudi, dove possono rimanere intatti per centinaia di milioni di anni, mantenendo invariate le strutture rispetto ai precursori organici molecolari sintetizzati dagli organismi dai quali derivano. Infatti la struttura dei biomarkers è direttamente collegata al loro precursore lipidico e può essere diagnostica per uno o più gruppi specifici di organismi.

I biomarkers vengono utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione degli ecosistemi del passato e/o per determinare la prima comparsa di organismi nel record geologico.

I biomarker possono essere utilizzati anche come proxy paleoambientali, ad esempio per la ricostruzione delle condizioni di salinità, temperatura e grado di ossigenazione degli ambienti deposizionali. Nel settore petrolifero, i biomarker sono utilizzati per ottenere informazioni sul grado di biodegradazione del petrolio greggio e sull'evoluzione termica dei reservoir.

Tre caratteristiche distinguono i biomarkers dagli altri composti organici:

1. i biomarkers hanno strutture composte da sub-unità ripetute, indicanti che i loro precursori erano componenti di organismi viventi;
2. ogni precursore dei biomarkers è presente solo in alcuni organismi;
3. le principali caratteristiche strutturali identificative dei biomarkers sono chimicamente stabili durante la sedimentazione ed il seppellimento;

I biomarkers preservano le loro strutture identificativa anche durante la diagenesi (Fig. 6.3.). Il termine diagenesi si riferisce alle alterazioni biologiche, fisiche e chimiche della materia organica che avvengono nei sedimenti prima dei significativi cambiamenti causati dalla temperatura (intorno a 50 °C). Catagenesi è il termine che viene dato al processo di alterazione termica della materia organica quando viene sepolta e viene riscaldata a temperature da 50 a 150°C. In normali condizioni di seppellimento questo processo richiede milioni di anni. Durante la catagenesi, i biomarkers subiscono variazioni strutturali che possono essere usate come indicatori del grado di riscaldamento delle loro rocce sorgenti o degli oli espulsi da queste rocce. Nell'intervallo di temperature 150-200°C, prima del metamorfismo, le molecole organiche vengono trasformate in gas nel processo definito metagenesi. I biomarkers, a causa della loro instabilità in queste condizioni, calano fortemente in numero o vengono completamente distrutti.

Biochimica dei biomarkers

Tutti gli organismi viventi hanno membrane lipidiche che rappresentano l'interfaccia tra gli ambienti intracellulari ed extracellulari (Fig. 6.5.). Le membrane lipidiche definiscono il limite tra la vita e la "non-vita". Gli Eucarioti contengono membrane lipidiche interne che racchiudono i nuclei e i vari organelli, molti dei quali si sono evoluti da simbionti procarioti (es. mitocondri e cloroplasti). Le membrane lipidiche svolgono vari ruoli, ma servono principalmente a regolare i processi osmotici cioè lo scambio di acqua, o vari soluti, tra le cellule, o i loro organelli, e l'ambiente esterno. I soluti includono ioni inorganici e componenti organici, tra cui prodotti metabolici di scarto, enzimi extracellulari, e composti per il riconoscimento e comunicazione intracellulare.

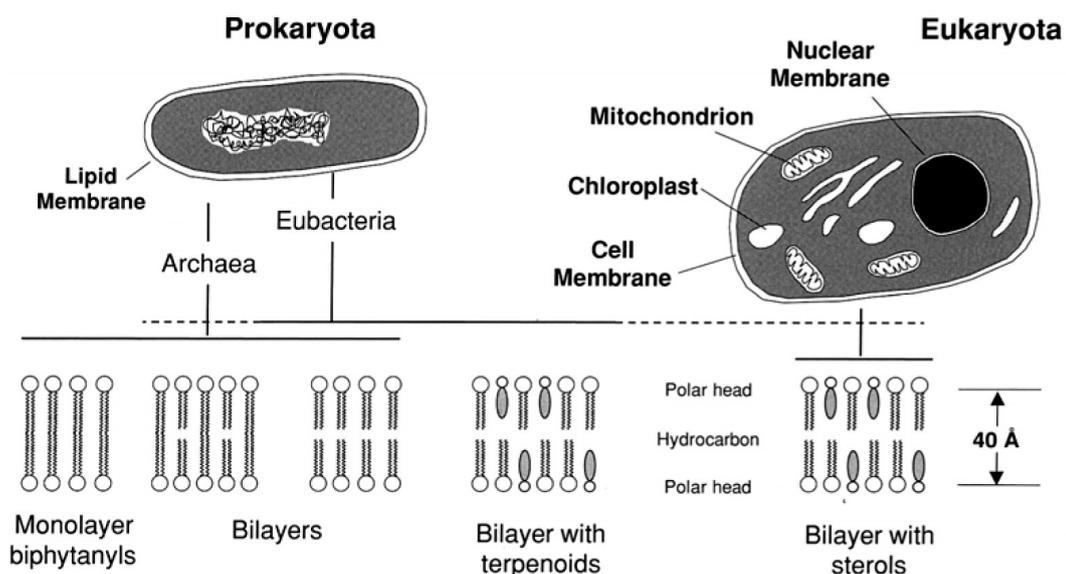


Fig. 6.5. Membrane lipidiche mono- e bistrato presenti nelle cellule procariote ed eucariote. Da Peters et al. (2005).

Il termine lipide non è ben definito. Una definizione approssimativa ma efficace è basata sulla loro grande solubilità in solventi organici (es., etere, cloroformio-metanolo, etano o benzene). Tuttavia molte biomolecole solubili non sono lipidi. Una definizione più precisa dei lipidi è che essi sono formati da biomolecole composte da petroli, grassi e cere. Questa definizione tuttavia esclude molti gruppi di lipidi come i lipopolisaccaridi, le lipoproteine, i sfingolipidi, i glicerofosfolipidi, i glicoglicerolipidi e componenti connessi. La maggior parte degli autori utilizzano il termine di lipide con riferimento a tutti gli acidi grassi, acidi grassi derivati o sostanze che sono connesse alla biosintesi o alla funzione di questi composti. I lipidi sono la principale sorgente per la maggior parte dei composti del petrolio e contengono i biomarkers. Smith (1968) attribuì la presenza di alcani in molti petroli a lipidi provenienti da organismi viventi comunemente presenti in natura. Anche le alte concentrazioni di isoalcani e anteisoalcani (2-metil- e 3-metilalcani, rispettivamente) negli oli crudi sembrano avere una origine biologica. Per esempio, il 2-metilottadecano è sintetizzato dagli Archea (Brassel *et al.*, 1981). Sembra che alcune microalghe, che producono molti biopolimeri alifatici, possano essere una delle principali sorgenti degli idrocarburi del petrolio (Derenne *et al.*, 1992; Gelin *et al.*, 1994; Volkman *et al.*, 1998).

Applicazioni dei Biomarker

Attualmente lo studio dei biomarker trova molteplici applicazioni:

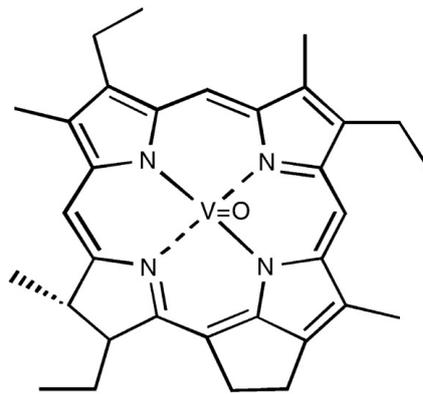
- Studi ambientali: biomolecole intatte e prevalentemente funzionalizzate nei sedimenti recenti, compreso il DNA fossile.
- Medicina/farmacologia: una molecola o sostanza naturale che indicano la presenza o lo stato di una specifica malattia.
- Tossicologia: una molecola o sostanza che indica l'esposizione di un organismo ad una tossina.
- Biologia cellulare: una molecola che facilita l'individuazione e isolamento di specifici tipi cellulari.
- Genetica: un frammento di DNA che causa la malattia o contiene informazioni su suscettibilità ad una malattia.
- Paleobiologia: indicatori mineralogici, isotopici e morfologici per la presenza e l'attività della vita nel record geologico.
- Astrobiologia: tutto ciò che potrebbe produrre evidenze sperimentali per l'esistenza, passata o presente, della vita nel nostro sistema solare e oltre.

Evoluzione storica dello studio sui biomarker

Oggi il petrolio è indiscutibilmente riconosciuto come un concentrato di biomarker e altri prodotti biologici. La prima ipotesi di un'origine biologica del petrolio fu formulata dallo studioso russo Mikhail Lomonosov nel 1757. Tuttavia, nel diciannovesimo secolo, in parte basate su osservazioni che le molecole organiche possono essere generati in laboratorio con ingredienti inorganici, la maggior parte degli scienziati hanno sostenuto una teoria inorganica della formazione del petrolio. Il chimico francese Marcellin Berthelot nel 1866 suggerì che il petrolio è il prodotto della reazione di acqua con carburi inorganici (Berthelot, 1866), e Mendeleev (1878) sostenne che il petrolio è abiogenico e si forma in profondità nella crosta terrestre. I primi studi che hanno dato prova sistematica dell'origine organica del greggio sono stati effettuati dai geologi del petrolio nella fine dell'Ottocento e ai primi del ventesimo secolo (Durand, 2003). I geologi hanno trovato una correlazione tra la posizione dei giacimenti petroliferi e la maturità termica della ma-

teria organica sedimentaria associata, mentre i chimici sono stati in grado di generare un olio con caratteristiche simili al petrolio dal riscaldamento di prodotti animali.

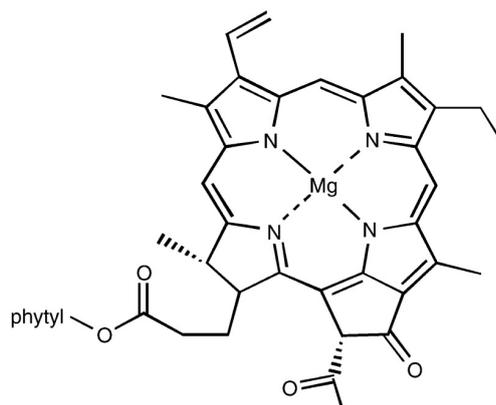
Come conseguenza di questi studi, la teoria che il petrolio è generato da degradazione termica della materia organica nelle rocce sedimentarie è stata ben accettata tra i geologi del Nord America nel 1930. In Russia nel 1920, la teoria della formazione organica del petrolio è stata difesa da Vladimir Vernadsky. Vernadsky è oggi considerato uno dei fondatori della geochimica organica, egli aveva già integrato i suoi studi di formazione del petrolio in un quadro generale di cicli biogeochimici (Vernadsky, 1934). Tuttavia, la prima prova innegabile che il bitume nelle rocce sedimentarie contiene molecole di origine biologica è stata presentata da Alfred Treibs. Nel 1936, Treibs isolò una complessa porfirina (Fig. 6.6.) dai *black shale* bituminosi .



I Vanadyl-deoxyphytyloerythroetioporphyrin

Fig. 6.6. Esempio strutturale del "I-vanadil deoxyphytyloerythroetioporphyrin". Da Brocks & Grice (2011).

Egli ha scoperto che lo scheletro del carbonio costituente l'azoto presenta il colore rosso della porfirina sedimentaria ed era praticamente identico al pigmento verde della II clorofilla a delle piante (Fig. 6.7.).



II Chlorophyll a

Fig. 6.7. Esempio strutturale della II clorofilla a. Da Brocks & Grice (2011).

Egli ha dimostrato che i pigmenti fossili erano stati generati da un precursore biogenico attraverso la sostituzione dello ione magnesio centrale con ossido di vanadio e la perdita di diversi gruppi funzionali.

Alfred Treibs (1936) successivamente spiega il percorso di degradazione della clorofilla a negli ambienti sedimentari, ed ora è celebrato come il padre della geochimica dei biomarker. Il petrolio greggio è una miscela complessa di migliaia di idrocarburi differenti e componenti eteroatomici contenenti C, H, S, N e O.

Negli anni 1960 e 1970, l'analisi di tali sistemi complessi è stato facilitato dal rapido sviluppo di separazione chimica e delle tecniche di rilevazione quali la gas cromatografia (GC), gas cromatografia- spettrometria massa (GC-MS) e analisi elementare. I primi studi sui biomarker erano fortemente ispirati dalla ricerca di indizi per l'evoluzione della vita sulla Terra (Barghoorn, 1957; Eglinton *et al.*, 1964; Meinschein *et al.*, 1964; Barghoorn *et al.*, 1965; Burlingame *et al.*, 1965; Hoering, 1965; Oró & Nooner, 1967; Kvenvolden & Hodgson, 1969; Brocks *et al.*, 2003). Tuttavia, nel ventesimo secolo, il principale motivo della ricerca sui biomarker è stata l'industria petrolifera.

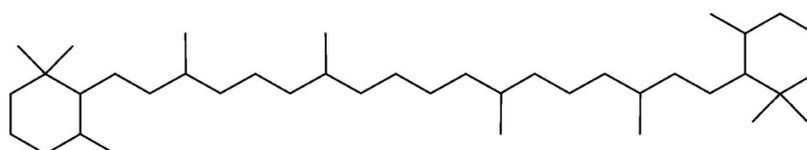
I geochimici organici impiegarono i biomarker per comprendere la trasformazione della materia organica nel petrolio, per stimare la maturità termica e l'età geologica del reservoir del petrolio, e di correlare il greggio con potenziali rocce sorgenti (Philippi, 1965; Albrecht & Ourisson, 1969; Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984; Peters & Moldowan, 1993).

Le applicazioni derivanti dall'industria del petrolio i biomarker divennero anche di crescente interesse per la comprensione della rimineralizzazione e la sepoltura di materia organica come un cruciale aspetto del ciclo globale del carbonio (Hedges *et al.*, 1997; Eglinton & Repeta, 2004), lo studio di organismi e metabolismo che altrimenti raramente lasciano testimonianze fossili (Moldowan e Talyzina, 1998; Hinrichs *et al.*, 1999; Summons *et al.*, 1999; Kuypers *et al.*, 2001), e come proxy paleoambientali (Brassell *et al.*, 1986; Summons and Powell, 1986; Schouten *et al.*, 2002).

Nel 1998, il calo del prezzo del petrolio ha portato alla chiusura dei laboratori di biomarker nel settore petrolchimico, e la ricerca sui biomarker si spostò verso le università con lo studio sulle applicazioni paleoambientali e geomicrobiologiche. In queste applicazioni, l'integrazione con le moderne tecniche microbiologiche e genetica sarà un aspetto cruciale della geochimica dei biomarker nel futuro (Pearson *et al.*, 2003; Sinninghe Damsté *et al.*, 2004; Rashby *et al.*, 2007).

Interpretazione biologica dei biomarkers

La maggior parte degli idrocarburi fossili presenza diversi precursori biologici, che si distinguono per la presenza di diversi gruppi funzionali. La maggior parte di questi biolipidi può ritrovarsi in una vasta gamma di organismi che possono non essere strettamente collegate. Pertanto, per l'interpretazione dei fossili molecolari, è fondamentale identificare tutte le fonti biologiche esistenti. Alcuni biomarker contengono poche informazioni biologiche, perché sono abbondanti in tutti i domini della vita. Ad esempio, gli idrocarburi fossili del "VII β -carotane" (Fig. 6.8.) praticamente non contengono alcuna informazione tassonomica.



VII β -Carotane

Fig. 6.8. Esempio strutturale del "VII β -carotane". Da Brocks & Grice (2011).

Ci sono alcune centinaia di diversi carotenoidi biologici con uno scheletro di "β-carotane" che si distinguono per le diverse combinazioni dei gruppi funzionali come doppi e tripli legami, e gruppi osso-, idrossi-, epossidici e carbossilici e gruppi funzionali ornamentali come catene secondarie di carboidrati (Liaaen-Jensen, 1979). Questi carotenoidi si ritrovano in tutti e tre i domini della vita, e la maggior parte sono atte a produrre "VII β-carotane" durante la diagenesi. Pertanto, senza ulteriori informazioni, i "β-carotane" non possono essere assegnati a una particolare fonte biologica. In contrasto con l'onnipresenza di carotenoidi con lo scheletro "β-carotane", l'unico possibile precursore fino ad ora conosciuto dell' "VI okenane" è il carotenoide "okenone V" di colore rosso-porpora. L'okenone è sintetizzato esclusivamente da specie planctoniche di Chromatiaceae, una famiglia di solfo batteri viola, e viene interpretato come un marker diagnostico per questo gruppo di organismi (Brocks & Schaeffer, 2008). Il "VIII isorenieratane", (Fig. 6.9.) un carotenoide aromatico come l'"okenane VI", è un caso intermedio.

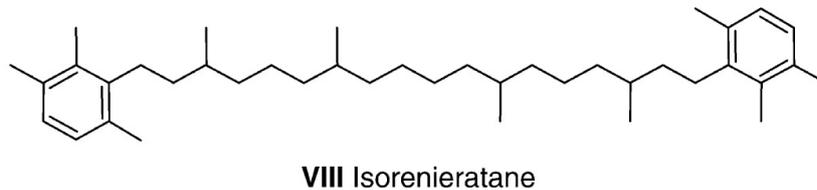


Fig. 6.9. Esempio strutturale dell'"VIII isorenieratane". Da Brocks & Grice (2011).

Il noto precursore biologico dell'"IX isorenieratene" (Fig. 6.10.) è il principali pigmento accessorio nei ceppi marroni dei solfo batteri verdi (Chlorobiaceae).

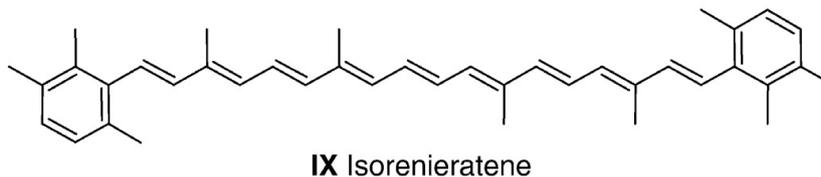


Fig. 6.10. Esempio strutturale dell'"IX isorenieratene". Da Brocks & Grice (2011).

6.3. Biomarkers analizzati nel presente lavoro

Acidi grassi

Sono composti organici saturi o insaturi con un gruppo carbossilico terminale (-COOH), sono comuni costituenti degli organismi e sono convertiti in *n*-alcani ed altri idrocarburi durante la diagenesi e la maturazione termica.

Gli acidi grassi sono saturi quando presentano tutti legami semplici (-C-C-) (Fig. 6.11.), monoinsaturi quando hanno un doppio legame (-C=C-) (Fig. 6.12.) e polinsaturi quando hanno più doppi legami. Questa suddivisione è molto importante poiché a seconda del grado di insaturazione gli acidi grassi cambiano le loro proprietà fisiche, chimiche e soprattutto biologiche. In natura non si presentano quasi mai in forma libera, ma formano lipidi semplici o composti.

Gli acidi grassi hanno diversi tipi di terminologia. Una delle più semplici e diffuse è quella illustrata nelle figure 6.11. e 6.12.. Come si può vedere un acido grasso è definito dal numero di atomi di carbonio (C), dal numero di doppi legami che ne determina il grado di insaturazione, e dalla posizione di questi ultimi che ne definisce la classe omega (W).

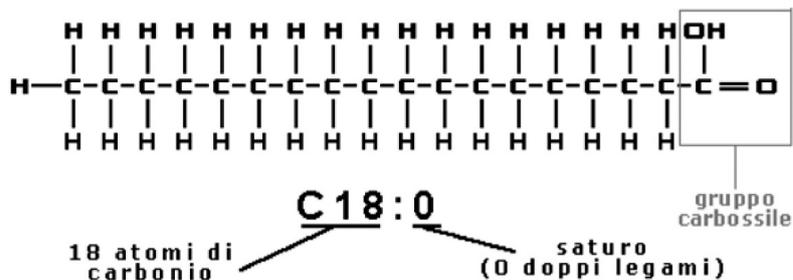


Fig. 6.11. Esempio di terminologia di un acido grasso saturo con 18 atomi di carbonio.

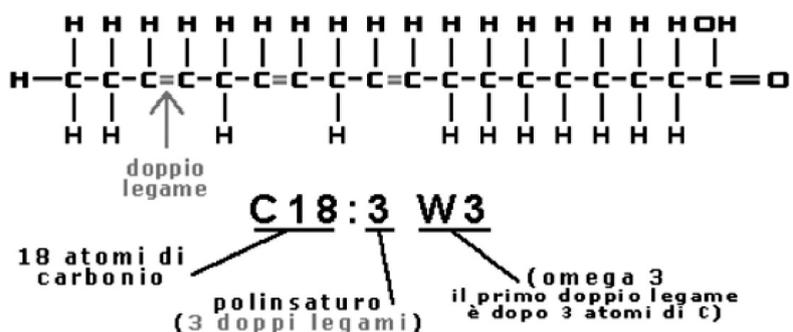


Fig. 6.12. Esempio di terminologia di un acido grasso con 18 atomi di carbonio e 3 insaturazioni.

Gli acidi grassi saturi hanno una configurazione spaziale lineare che gli consente di disporsi in modo ordinato: questa disposizione facilita le interazioni molecolari (ponti di idrogeno) e di conseguenza essi hanno un punto di fusione elevato. Gli acidi grassi mono e polinsaturi, invece, hanno le molecole "piegate" (a causa del doppio legame che crea uno squilibrio elettrostatico) non riuscendo a disporsi in modo ordinato; i legami tra le molecole pertanto sono più deboli e quindi la temperatura di fusione è più bassa. Maggiore è il numero di doppi legami, minore è la temperatura di fusione.

La stabilità degli acidi grassi, ovvero la loro tendenza a subire alterazioni chimiche, varia molto a seconda del grado di insaturazione (Fig. 6.13.). La presenza dei doppi legami rende un acido grasso molto più soggetto ad alterazione (soprattutto ossidazione), se sottoposto a luce, ossigeno (aria), calore. Un acido grasso è tanto più stabile quanto più è saturo.

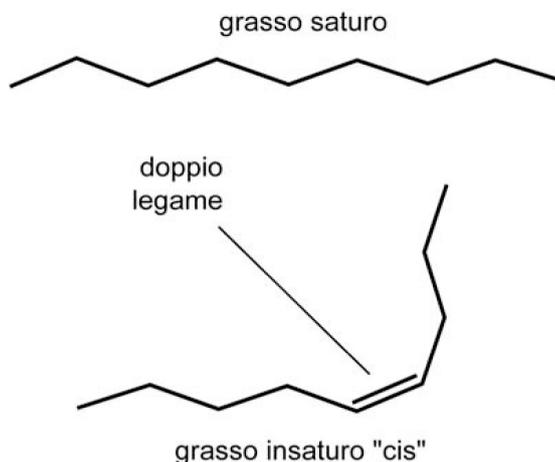


Fig. 6.13. Esempi di formule strutturali degli acidi grassi saturi ed insaturi.

Gli acidi grassi rappresentano i principali costituenti delle membrane lipidiche negli eubatteri e negli eucarioti. Le catene degli acidi grassi hanno generalmente da 12 a 24 atomi di carbonio e possono essere sature o contenere uno o più legami doppi. I componenti C_{24} , C_{26} e C_{28} sono i principali costituenti delle cere epicuticolari delle piante superiori. Mentre le catene corte degli acidi n-alcanoici, come i componenti C_{12} , C_{14} e C_{16} , anche se sono prodotti da tutte le piante, prevalgono nei lipidi delle alghe (Cranwell *et al.*, 1987). Gli acidi grassi possono contenere diversi gruppi funzionali che formano terminazioni polari. Tra questi i principali sono i fosfati con basi di nitrogeno e zucchero.

Alcani

Gli alcani, che appartengono alla più ampia classe degli idrocarburi, sono composti organici costituiti solo da carbonio e idrogeno ed hanno formula bruta $C_nH_{(2n + 2)}$. Essi sono noti anche come paraffine (dal latino *parum affinis*) a causa della loro scarsa reattività in condizioni normali. Gli alcani sono detti idrocarburi saturi perché posseggono il massimo numero di idrogeni possibile (mancando in essi i doppi e tripli legami che caratterizzano alcheni e alchini, detti insaturi). Il più semplice alcano esistente è il metano, avente formula CH_4 (Fig. 6.14.), quello immediatamente successivo è l'etano, avente formula CH_3-CH_3 .

Un classico esempio di miscela complessa di alcani è la benzina, che è costituita da diversi alcani contenenti generalmente 7-8-9 atomi di carbonio, ottenuta soprattutto dalla distillazione frazionata del petrolio, ma anche dal cracking catalitico.

Numero di carbonio (n)	Nome	Formula	Punto di ebollizione (°C)	Isomeri possibili
1	Metano	CH_4	-164	1
2	Etano	C_2H_6	-89	1
3	Propano	C_3H_8	-42	1
4	Butano	C_4H_{10}	0	2
5	Pentano	C_5H_{12}	36	3
6	Esano	C_6H_{14}	69	5
7	Eptano	C_7H_{16}	98	9
8	Octano	C_8H_{18}	126	18
9	Nonano	C_9H_{20}	151	35
10	Decano	$C_{10}H_{22}$	174	75
11	Undecano	$C_{11}H_{24}$	195	159
12	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	216	355
20	Eicosano	$C_{20}H_{42}$	343	366319
30	Triacontano	$C_{30}H_{62}$	450	4×10^9

Fig. 6.14. Principali alcani aciclici con relativa temperatura di ebollizione e possibili isomeri. Da Peters *et al.* (2005).

Negli alcani, gli atomi di carbonio sono uniti tra loro attraverso legami covalenti semplici a formare una catena aperta, lineare o ramificata, mentre gli idrogeni si legano ad ognuna delle valenze degli atomi di carbonio rimaste libere. Ogni atomo di carbonio risulta al centro di un tetraedro i cui vertici sono occupati dagli atomi cui esso è legato; tale geometria è quella tipica degli orbitali ibridi sp^3 , con gli angoli solidi di 109.5° tra gli atomi.

7. MATERIALI E METODI

7.1. Osservazione in microscopia ottica ed elettronica

Le osservazioni in microscopia ottica ed epifluorescenza UV sono state eseguite su sezioni sottili non coperte per evidenziare la distribuzione della materia organica (Dravis & Yurewicz, 1985; Machel et al., 1991; Neuweiler & Reitner, 1995; Russo et al., 1997). È stato utilizzato un microscopio Axioplan II imaging (Zeiss), dotato di una lampada a vapori di Hg e filtri BP 436/10 nm/LP 470 nm, per la luce verde, e BP 450-490 nm/LP 520 nm.

Le osservazioni micro e nanomorfologiche e le analisi chimiche puntuali sono state effettuate con un microscopio elettronico a scansione (SEM) FEI-Philips ESEM-FEG Quanta 200F interfacciato ad una microsonda a dispersione di energia (EDS) EDAX Genesis 4000. Le superfici dei campioni analizzati sono state lucidate con polvere di diamante a granulometria di 0,25 µm, successivamente attaccate con una soluzione di acido acetico (0,1%) e metallizzate con un film di carbonio (circa 250 Å). Le condizioni di lavoro del SEM erano le seguenti: accelerazione e intensità di corrente del fascio elettronico rispettivamente 20 KeV e 3nA, distanza di lavoro 10 mm e angolo di take off 32,01.

7.2. Analisi isotopiche

Le analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno sono state eseguite presso il Centro di Geoscienze, Dipartimento di Geochimica dell'Università di Göttingen, Germania. Tali analisi sono state effettuate secondo le seguenti fasi: perforazione con trapano di precisione fino a pochi mm di profondità delle fasi carbonatiche individuate sulle controparti lucide delle sezioni sottili studiate. Le polveri raccolte sono state inserite in microvials di vetro e fatte reagire con acido fosforico al 100% ad una temperatura di 75 °C. Il sistema Kiell III ha effettuato in automatico la vaporizzazione dei campioni che sono stati analizzati in linea con uno spettrometro di massa ThermoFinnigan 252.

7.3. Analisi in spettroscopia InfraRosso (FT-IR)

Le analisi sono state eseguite, presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università della Calabria, mediante uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer 100 con Universal ATR con una risoluzione spettrale di 256 scansioni e nell'intervallo del medio infrarosso (400-4000 cm⁻¹). L'FT-IR ha fornito l'energia di assorbimento delle molecole nei differenti stati vibrazionali consentendo la caratterizzazione della materia organica.

7.4. Analisi in Gas cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS)

Le analisi dei biomarkers in Gas cromatografia-Spettrometria di Massa sono state eseguite presso il Centro di Geoscienze, Gruppo di Geobiologia dell'Università di Göttingen.

Preparazione dei campioni

La preparazione per le analisi molecolari prevede le seguenti fasi (Fig. 7.1.):

1. polverizzazione;
2. estrazione;
3. separazione.

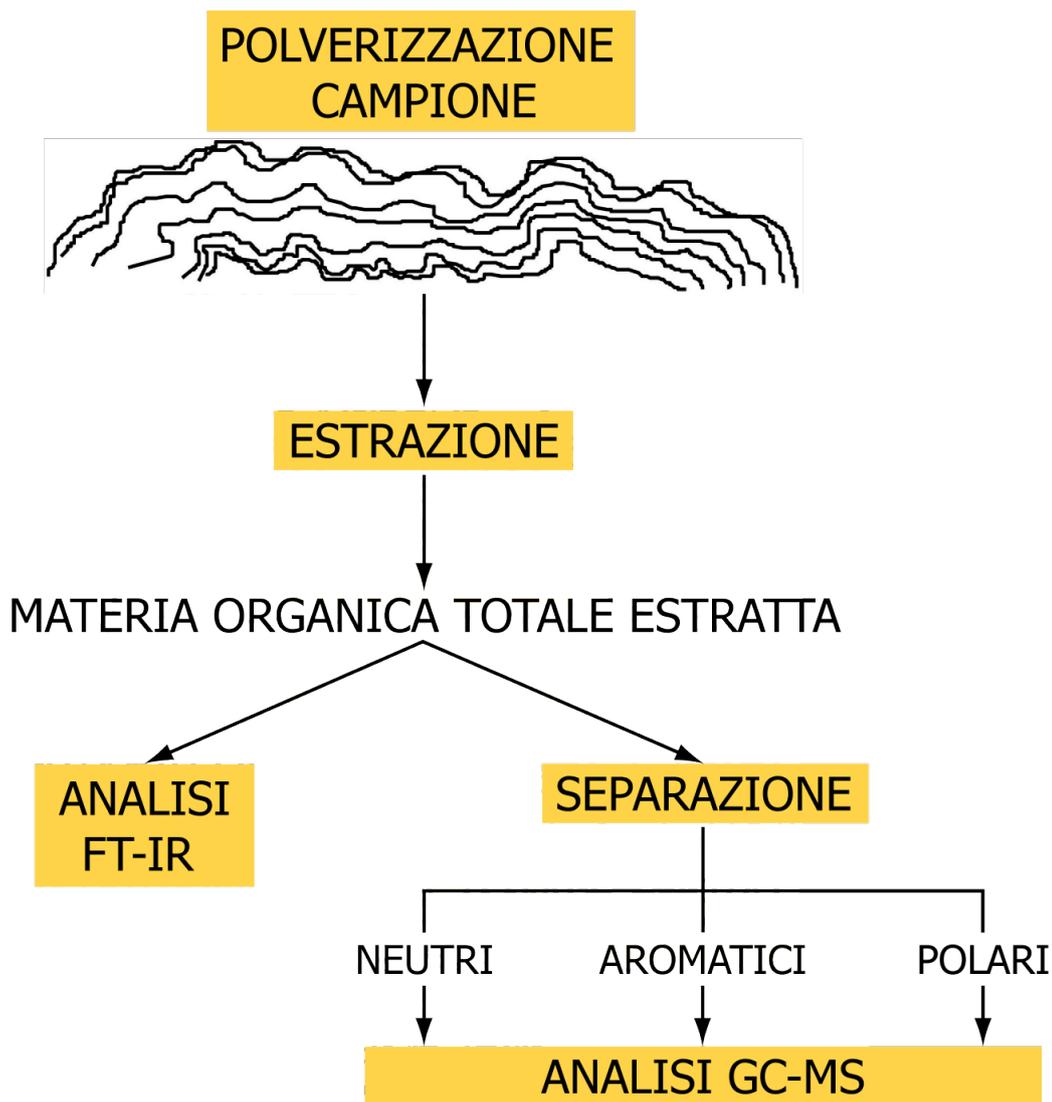


Fig. 7.1. Schema della preparazione dei campioni per le analisi molecolari.

1. Il campione, pulito dalla patina esterna e lavato con acetone, viene avvolto in una serie di fogli di alluminio e frantumato manualmente in piccoli pezzi. Successivamente quindi viene polverizzato in un mulino elettrico.
2. In un vial di vetro vengono pesati 100g di polvere di campione nel quale viene versata una miscela di 50 ml di diclorometano-metanolo (3:1 v/v). La sospensione viene trattata con ultrasuoni per 15 minuti e successivamente centrifugata per 10 minuti a 2000 giri/minuto. Il surnatante (fase in sospensione) viene raccolto in un pallone a pera. Tale operazione è ripetuta la seconda volta aggiungendo 50 ml di diclorometano e la terza volta 50 ml di *n*-esano. Il surnatante raccolto nel pallone a pera viene essiccato a secco con azoto mediante evaporatore rotante.
3. Il residuo secco presente nel pallone viene prelevato con alcune gocce di diclorometano e separato su colonna di silice. Questa fase fornisce tre composti principali: neutri, aromatici e polari. Immettendo in testa alla colonna 15 ml di *n*-esano si separa la frazione dei neutri. Defluita la soluzione si versa 20 ml *n*-esano-diclorometano (1:1 v/v) e si ottiene la frazione degli aromatici. Infine immettendo 40 ml diclorometano-metanolo (1:1 v/v) si ottiene la frazione dei polari.

Condizioni analitiche

Lo strumento utilizzato è un Gas Cromatografo Varian CP-3800 accoppiato ad uno Spettrometro di Massa Varian 1200L. Il sistema è equipaggiato con una colonna capillare di silice (Phenomenex Zebron ZB-5MS) lunga 30m, con spessore di 0,25 μ m e diametro interno di 0,32 mm. 2/3 μ l delle frazioni organiche estratte sono state iniettate nella colonna con delle micro siringhe (10 μ l) rispettando i tempi di analisi. La fase mobile utilizzata è rappresentata dall'elio.

Il programma di temperatura usato dal Gas Cromatografo è stato il seguente: iniezione a 80 °C, per 3 minuti; incremento da 80 °C a 310 °C con intervalli di 4 °C mantenuti per 25 minuti.

Gli spettri di massa sono stati ottenuti con energia di ionizzazione di 70 eV in modalità a ionizzazione di elettroni (EI), in un intervallo di massa di 50-650 m/z e un tempo di scansione di 0,25 s in modalità di scansione completa.

I campioni sono stati identificati confrontando gli spettri di massa ottenuti e i tempi di ritenzione dei cromatogrammi con i dati di letteratura ed uno standard autentico (Supelco 37 fatty acid methyl ester standard).

8. RISULTATI ED INTERPRETAZIONI

8.1. Caratterizzazione delle microfacies in microscopia ottica ed elettronica, e microanalisi EDS

La caratterizzazione delle micro e nanomorfologie è stata condotta su 36 sezioni sottili delle dimensioni 3 x 5 cm e 10 x 15 cm. Alcune sezioni sottili delle facies di mound e di intermound hanno permesso studi petrografici e biogeochimici di dettaglio. Numerosi campioni sono risultati fortemente ricristallizzati e non hanno consentito una analisi delle microfacies.

È stato effettuato un conteggio di circa 1000 punti, utilizzando un passo di 0,5 mm ad un ingrandimento di 1,25 X. Sono stati conteggiati tre componenti:

- Micriti (automicrite, allomicrite);
- Cementi (calcite spatica, *stromatactis*, cavità intraparticellari);
- Bioclasti (auloporidi, favositidi, thamnoporidi, rugosa, bivalvi, brachiopodi, gasteropodi, echinidi, cefalopodi, trilobiti, tentaculiti e frammenti indeterminati).

Il primo risultato di queste osservazioni è consistito nel riconoscimento che le facies carbonatiche dei mound e degli intermound sono comparabili. Esse variano prevalentemente da wackestone a packstone e subordinatamente mudstone. I wackestone e i packstone presentano una frazione scheletrica a grana media/fine costituita prevalentemente da crinoidi, auloporidi, thamnoporidi, favositidi, ostracodi ed altri frammenti scheletrici indeterminabili. I grani scheletrici accessori sono rappresentati da frammenti di brachiopodi, bivalvi, gasteropodi, tentaculiti e trilobiti (Fig. 8.1.).

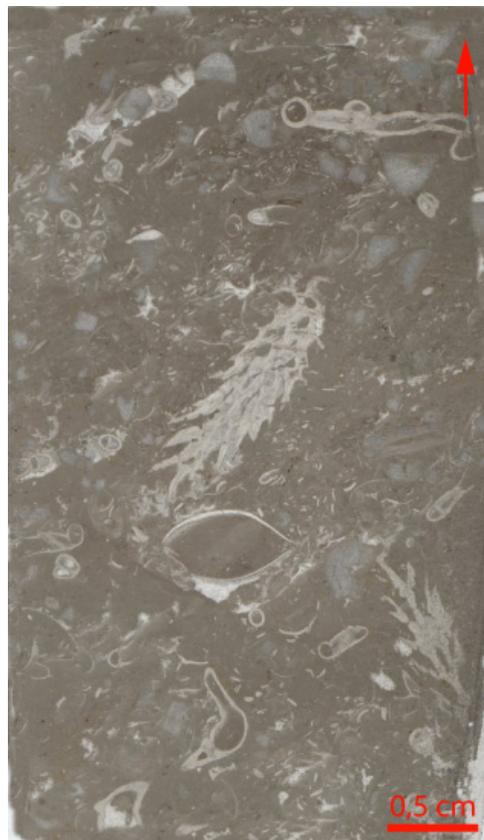


Fig. 8.1. Campione KK36-2. Wackestone con bioclasti di brachiopodi, auloporidi, thamnoporidi, echinidi, tentaculiti e trilobiti.

Le analisi quantitative mostrano che la composizione faunistica rimane sostanzialmente costante in tutti i campioni. È possibile rilevare che le facies di mound presentano una lieve differenza rispetto a quelle di intermound. Entrambe sono rappresentate da aulopori, ostracodi, tentaculiti e trilobiti ma le facies di mound appaiono più diversificate e ricche rispetto a quelle di intermound che presentano alla base della successione una prevalenza di frammenti di echinidi (Fig. 2.8.).

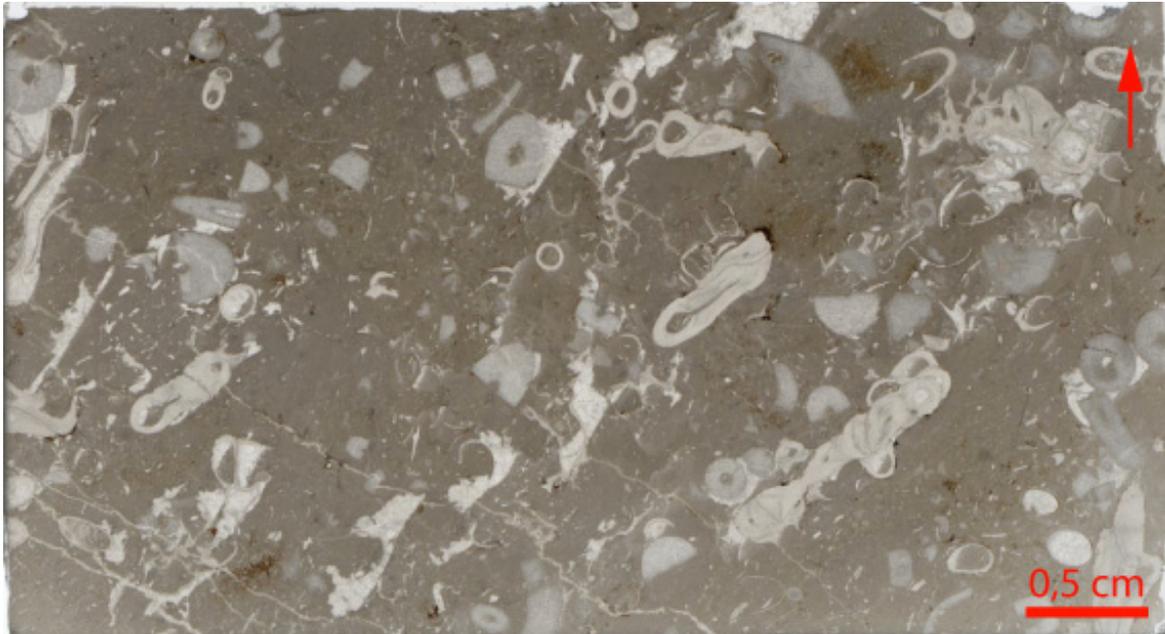


Fig. 8.2. Campione KK Intermound 5. Wackestone con bioclasti medio/fini prevalentemente rappresentati da frammenti di echinide. Il campione proviene dalla base della successione di intermound.

Sono state osservate prevalentemente due generazioni di cementi. I cementi primari orlano le pareti di cavità o fratture, i cementi spatici a drusa riempiono i vuoti residui.

I conteggi quantitativi hanno rilevato che la micrite rappresenta la componente principale con punte che superano l'82% in volume. Inoltre essa prevale nelle facies di mound rispetto a quelle di intermound. Fenomeni di diagenesi aggradante hanno trasformato la maggior parte della micrite in microsparite. In alcuni campioni è presente micrite afanitica, dall'aspetto compatto e di colore più scuro rispetto alla precedente (rettangolo 1 in figura 8.3.) mentre in altre aree è presente micrite detritica, caratterizzata da sottili laminazioni piano parallele gradate interpretate come il risultato di fenomeni trattivi (rettangolo 2 in figura 8.3.).

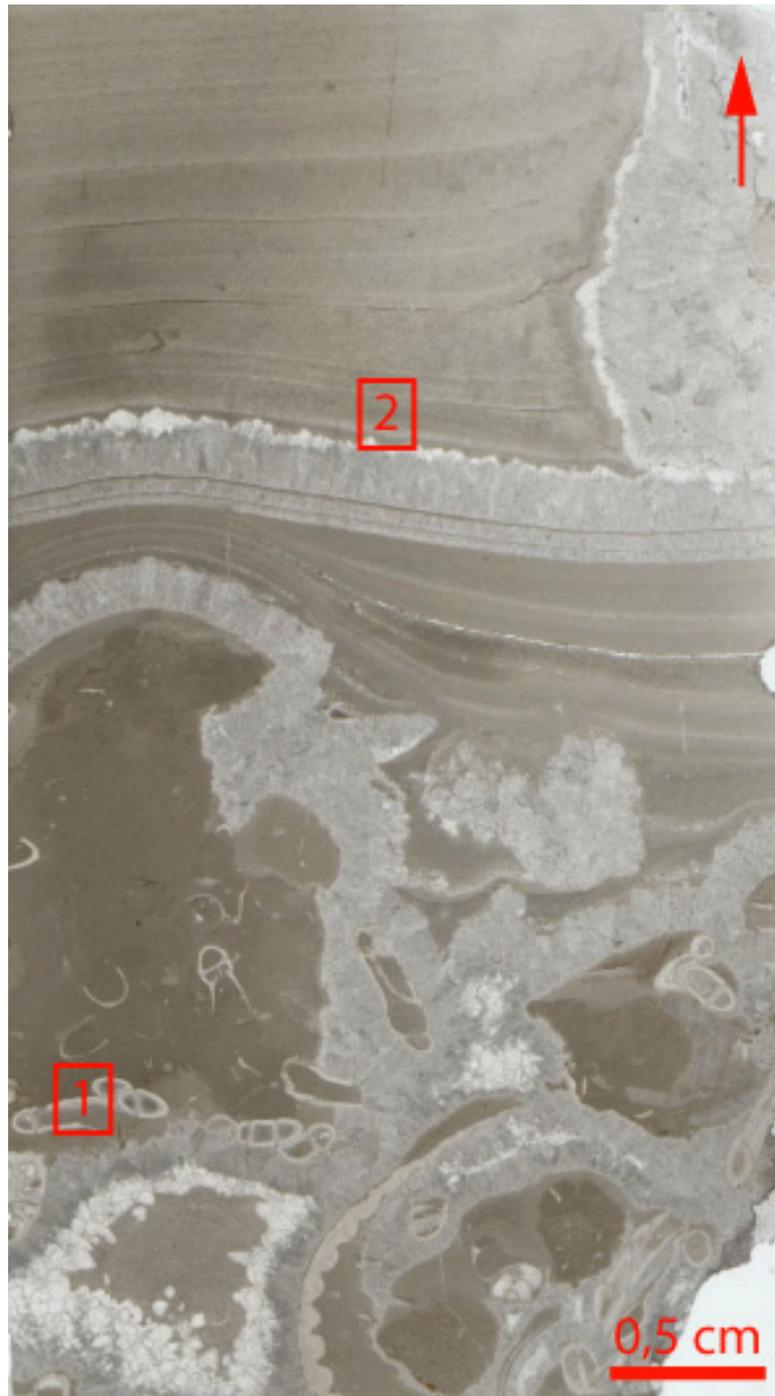


Fig. 8.3. Campione KK27-1. Nella parte alta della sezione è osservabile un'area priva di grani e caratterizzata da lamine piano parallele gradate. Nella parte inferiore sono riconoscibili intraclasti costituiti da wackestone ad aulopori. Gli intraclasti sono bordati da cementi sub-millimetrici, aciculari organizzati in fasce isopache. I rettangoli 1-2 indicano le aree in cui sono state fatte osservazioni di dettaglio in microscopia ottica (particolari riportati in Fig. 8.4.).

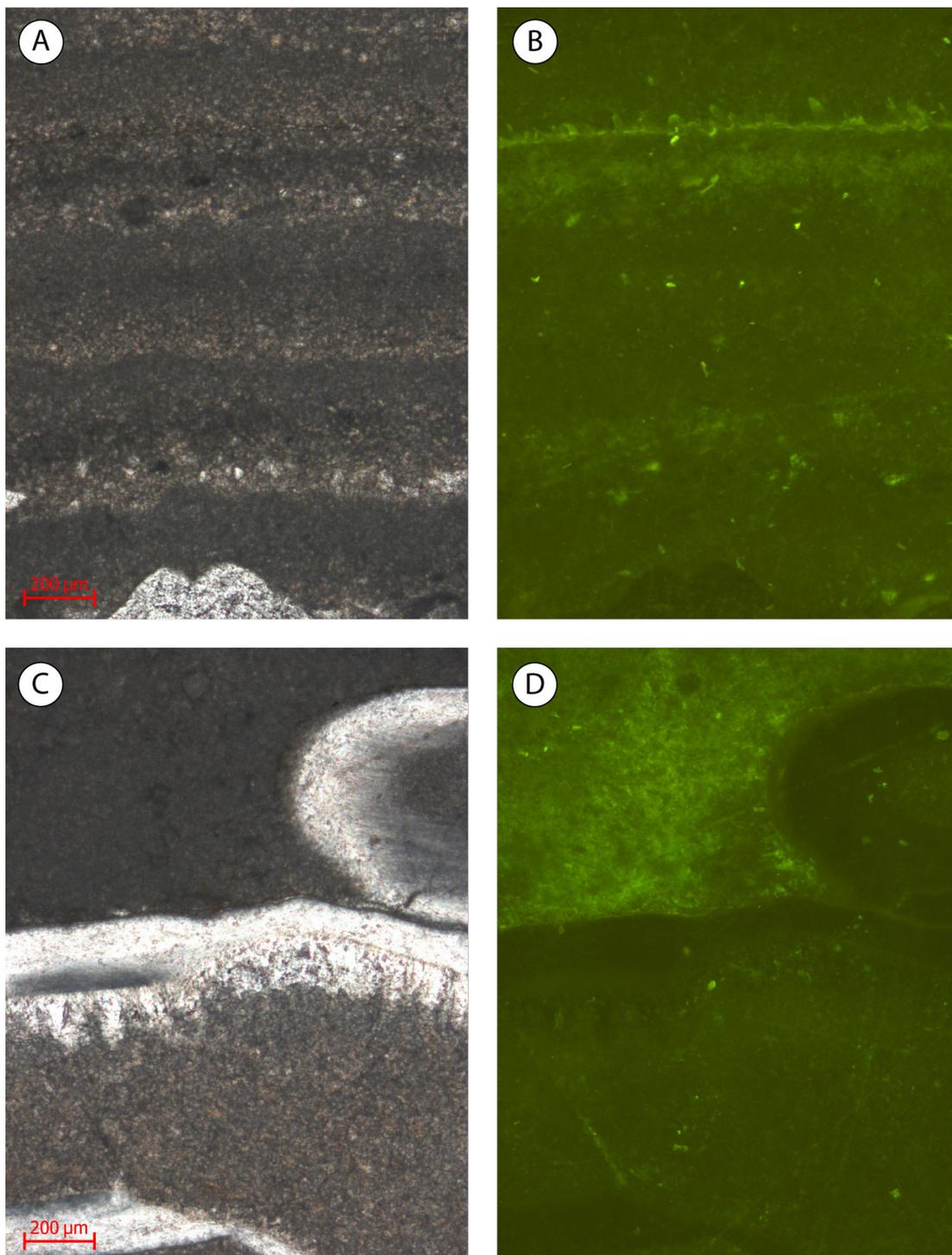


Fig. 8.4. Particolari della sezione sottile del Campione KK27-1. Microfotografie in luce trasmessa (A, C) ed in epifluorescenza UV (B, D). A) micrite detritica, C) automicrite anidrica. Da notare l'intensità dell'epifluorescenza che è funzione del contenuto in materia organica.

Il conteggio a punti, su campioni prelevati lungo transetti ortogonali alla direzione di crescita di tre mounds, ha permesso di riconoscere la variazione delle componenti carbonatiche durante il loro sviluppo. La componente micritica, che prevale sempre sui cementi ed i grani scheletrici, tende ad aumentare in abbondanza verso il top dei mound. Questo trend caratterizza i tre mound analizzati (Fig. 8.5.).

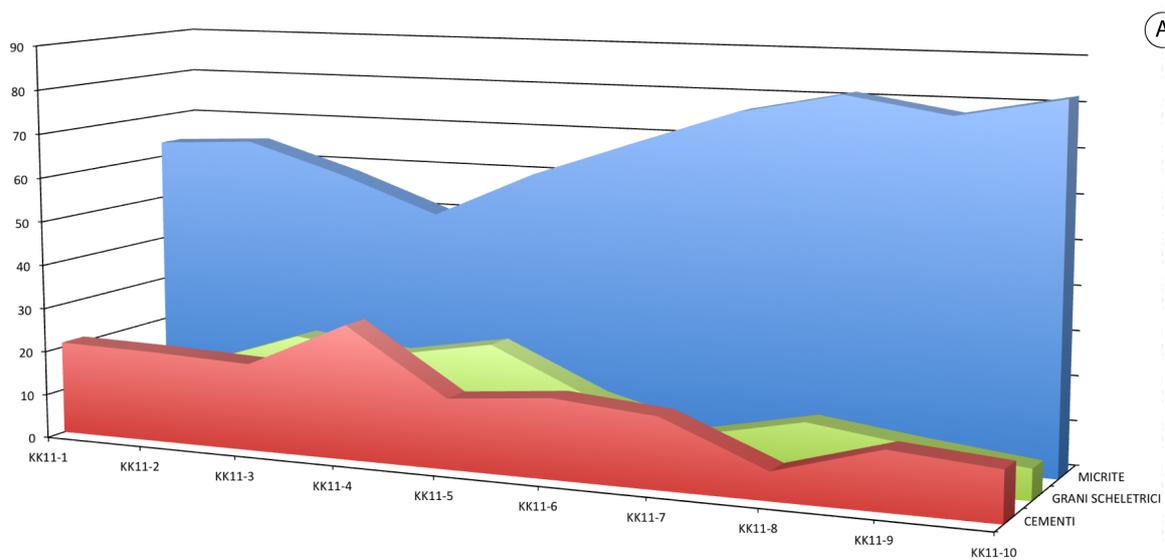
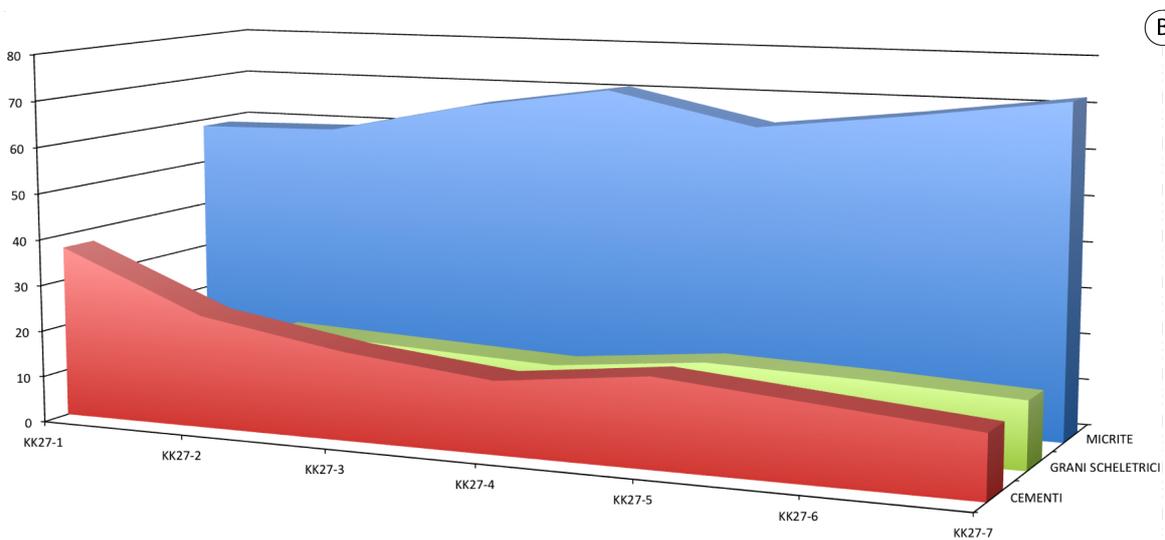
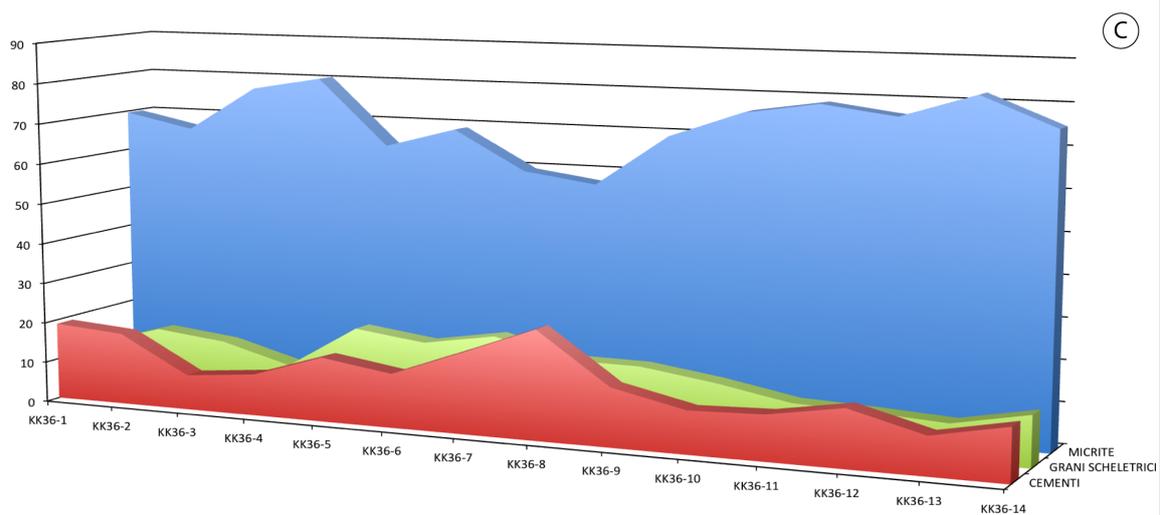


Fig. 8.5. Diagrammi illustranti l'evoluzione delle tre componenti carbonatiche nei campioni prelevati lungo i transetti verticali del: A) Kess-Kess mound 11; B) Kess-Kess mound 27; C) Kess-Kess mound 36.

La micrite rappresenta la componente principale con una media valutabile intorno al 68%, i grani scheletrici e i cementi rappresentano rispettivamente il 14% e il 18% del volume totale (Fig. 8.6.).

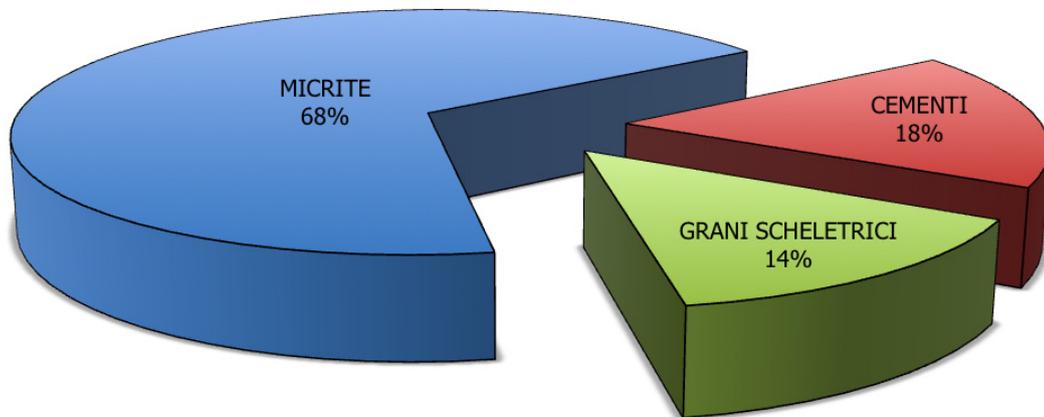


Fig. 8.6. Diagramma illustrante il valore medio del conteggio a punti su 31 campioni prelevati lungo i transetti dei mud mound KK36, KK27 e KK11, e 5 campioni prelevati dalle facies di intermound.

La microfacies microbialitica prevalente sia nei mud mound sia negli intermound caratteristica è quella di tipo stromatolitico (Fig. 8.7.).

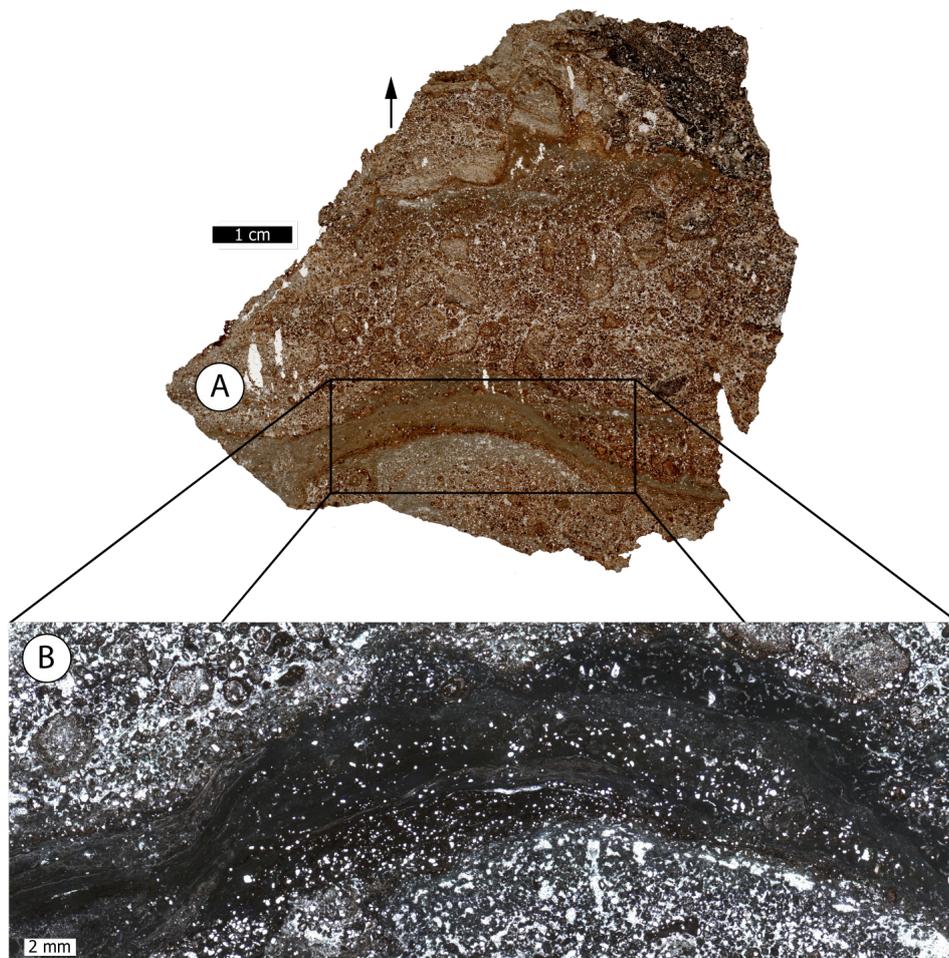


Fig. 8.7. Campione KK Intermound 1. A) scansione 1:1 del campione. B) Particolare al microscopio ottico della microfacies stromatolitica.

Essa alla mesoscala presenta alternanze di bande di dimensioni subcentimetriche (Fig. 8.7. e 8.9.). Alla microscala, osservati in luce trasmessa, questi livelli appaiono costituiti da sottili laminazioni stromatolitiche, formate da lamine chiare e lamine scure. In alcuni casi le laminazioni si alternano a livelli costituiti da una matrice micritica con grani carbonatici e silicoclastici. Questa microfacies stromatolitica appare in luce riflessa con lamine chiare che corrispondono a quelle scure in luce trasmessa. Tale comportamento ottico è dovuto alla taglia dei grani, infatti le lamine ricche in materia organica sono costituite da micriti con dimensioni dei cristalli estremamente ridotte, dell'ordine dei 5 – 10 micron. Tali lamine sembra che riflettano la luce maggiormente rispetto alle microspariti. Queste ultime tendono ad assorbire e rifrangere la luce, apparendo più scure quando osservate in luce riflessa (Fig. 8.8.).

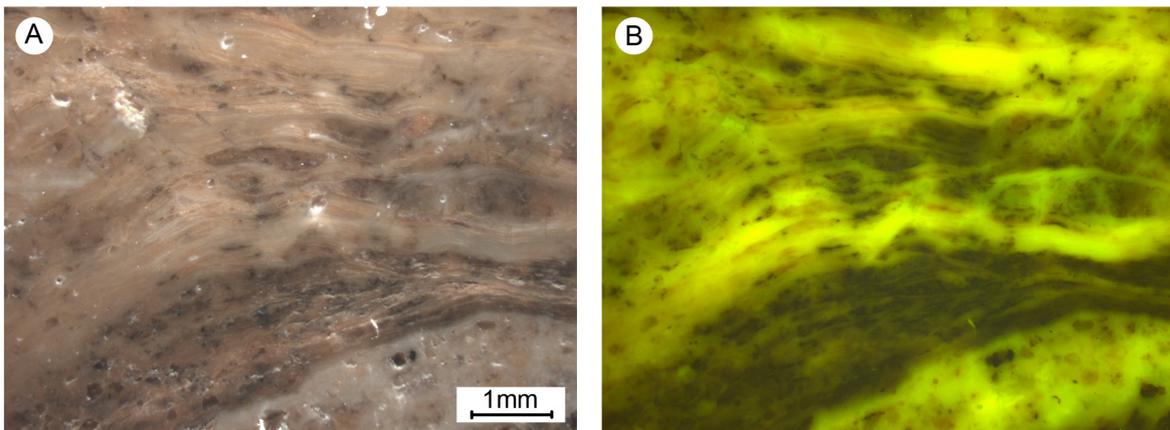


Fig. 8.8. Immagini delle sottili laminazioni stromatolitiche presenti nel campione KK Intermound 1. Microfotografia al microscopio ottico in luce riflessa (A), in epifluorescenza UV (B). Si noti l'elevata fluorescenza delle lamine chiare.

La tessitura generale della microfacies stromatolitica permette di attribuire la sezione ad un carbonato microbialitico di tipo bindstones in cui l'automicrite, depositata via metabolismo batterico e cementata sindeposizionalmente, stabilizza i sedimenti detritici. Tracce di perforazioni da organismi endobionti, ortogonali alle laminazioni, dimostrano inequivocabilmente la cementazione precoce di questa facies (Fig. 8.7. e 8.9.).



Fig. 8.9. Campione "KK Intermound 2". Il simbolo rosso indica il punto in cui sono state effettuate le osservazioni in microscopia elettronica (Fig. 8.11.), e le microanalisi EDS (Fig. 8.12.).

Le osservazioni in epifluorescenza mettono in evidenza la presenza di materia organica nelle lamine microbialitiche scure (Fig. 8.10.). Esse sono caratterizzate da alta epifluorescenza rispetto le lamine chiare (non fluorescenti); ciò testimonierebbe resti di sostanze polimeriche extracellulari (EPS), rimaste intrappolate tra i piccoli cristalli dell'automicrite.

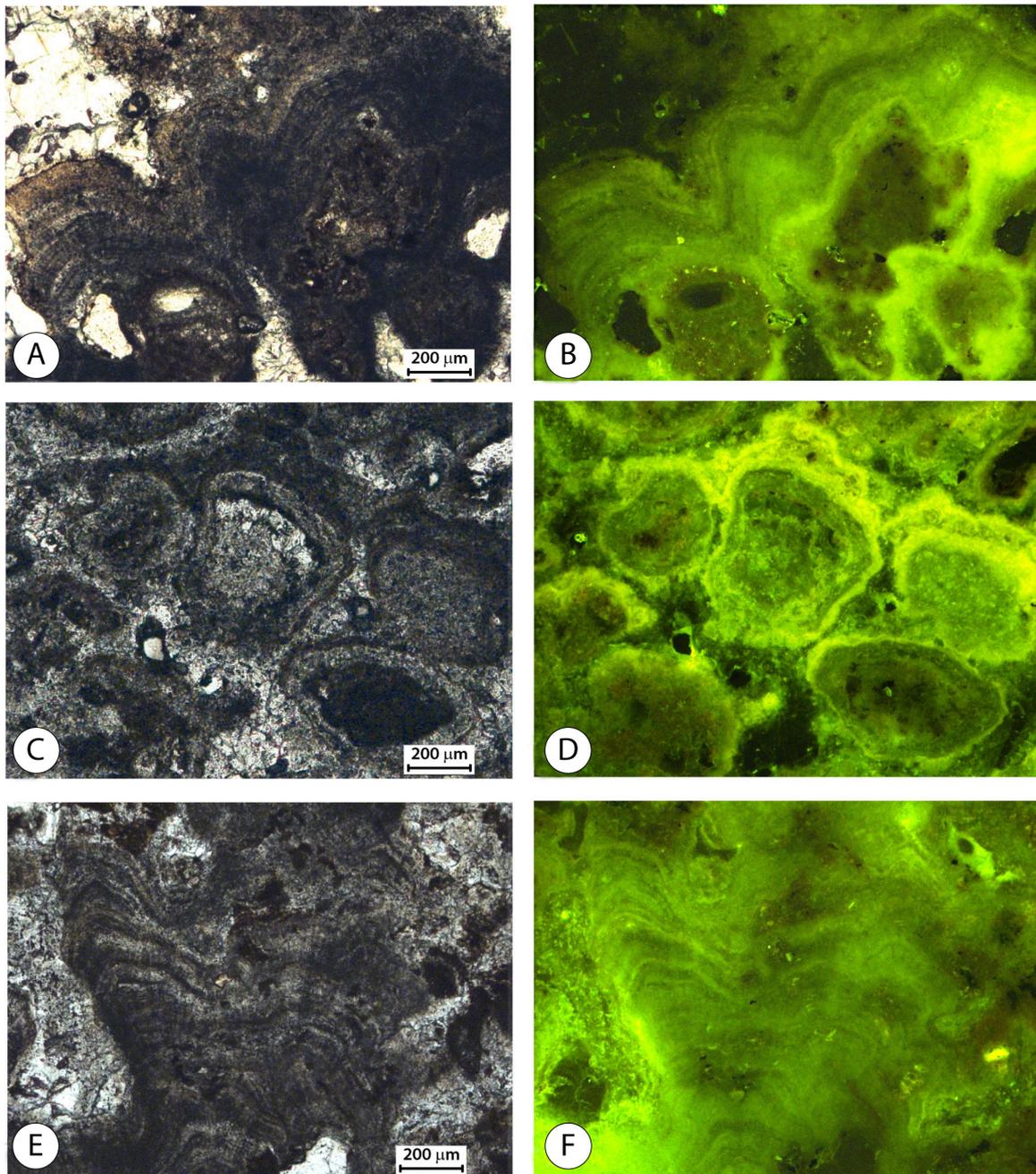


Fig. 8.10. Particolari in microscopia ottica del campione "KK Intermound 2". Nella colonna di sinistra sono riportate le osservazioni in luce trasmessa, nella colonna di destra le corrispondenti osservazioni in epifluorescenza UV. L'alta fluorescenza delle lamine scure testimonia la loro natura organica.

Le osservazioni in microscopia elettronica e le microanalisi EDS hanno evidenziato una natura microcristallina delle lamine microbialitiche. Le lamine chiare sono formate da cristalli con dimensioni comprese tra i 5 e i 30 μm e hanno uno spessore variabile tra 10 a 40 μm. Queste lamine sono alternate con sottili lamine scure, formate da cristalli di dimen-

sioni compresse tra 5 e 15 μm (Fig. 8.11.).

Le lamine scure, oltre che da piccoli cristalli di calcite, sono formate anche da elementi silicoclastici, di dimensioni comprese tra 1 e i 5 μm , intrappolati in un materiale dall'aspetto amorfo. Quest'ultimo può essere attribuito a resti di mucillagine algale (EPS) (Fig. 8.12.).

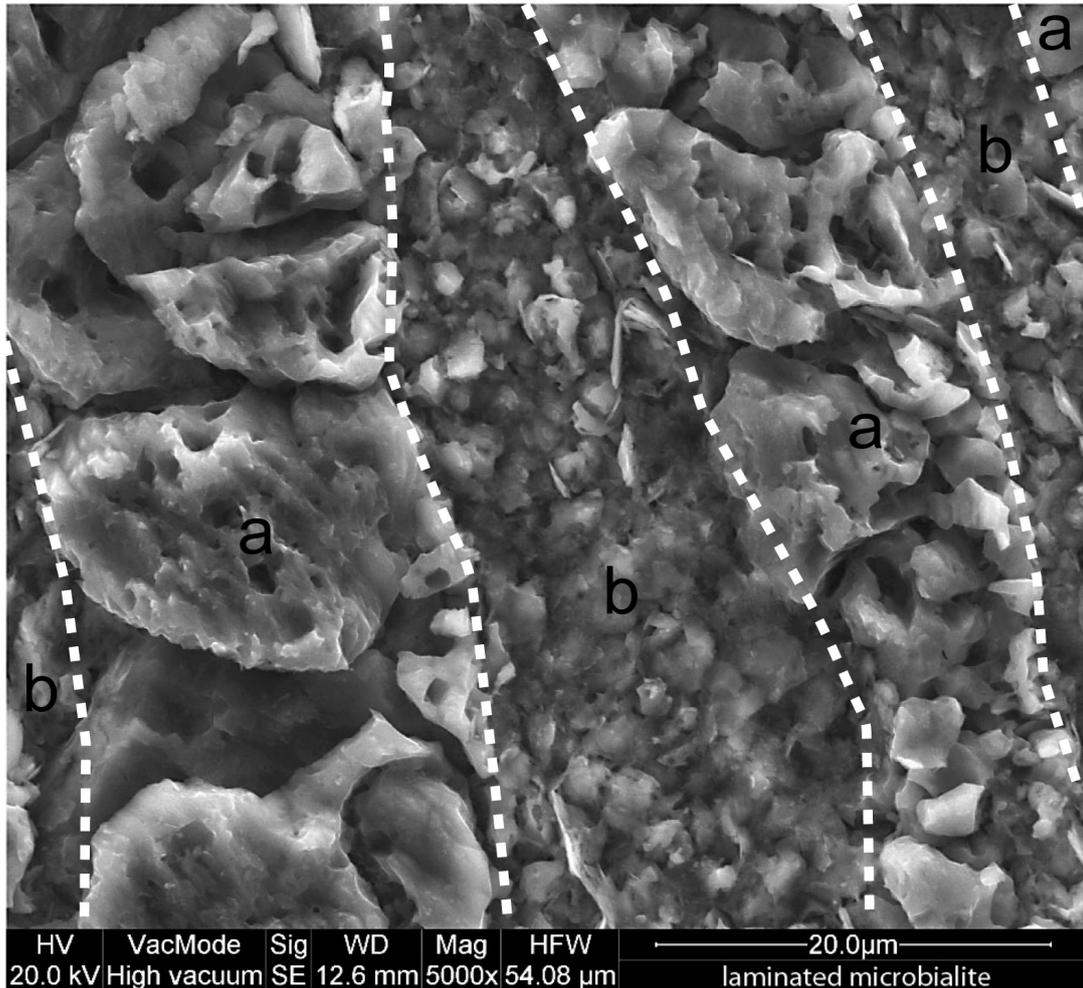


Fig. 8.11. Micromorfologia delle lamine microbialitiche osservate in elettroni secondari (SE). Le linee tratteggiate mettono in evidenza le differenze tra le lamine scure e quelle chiare. Le laminazioni chiare (a), sono costituite da cristalli più grandi, mentre quelle scure (b) sono costituite da cristalli di taglia inferiore.

La presenza di materiale silicoclastico è deducibile dai picchi del Si e dell'Al e può essere giustificato dalla facilità con cui l'EPS è in grado di intrappolare piccole particelle silicoclastiche sospese nell'acqua (Fig. 8.12. e 8.13.). Inoltre gli spettri EDS evidenziano un'anomalia positiva del picco del carbonio nelle lamine scure, interpretabile come un elevato contenuto in materia organica (Fig. 8.12.). Poiché le sezioni sono state metallizzate in grafite e gli spettri sono stati acquisiti alle stesse condizioni di lavoro, la diversa concentrazione in carbonio tra le lamine chiare e le lamine scure, è attribuibile alla presenza di carbonio in eccesso dovuto a materia organica. Le lamine chiare sono caratterizzate da cristalli microspartitici di calcite a basso contenuto di magnesio e non presentano elementi silicoclastici, ciò testimonierebbe una cementazione esterna alla mucillagine algale, forse indotta dal metabolismo microbico.

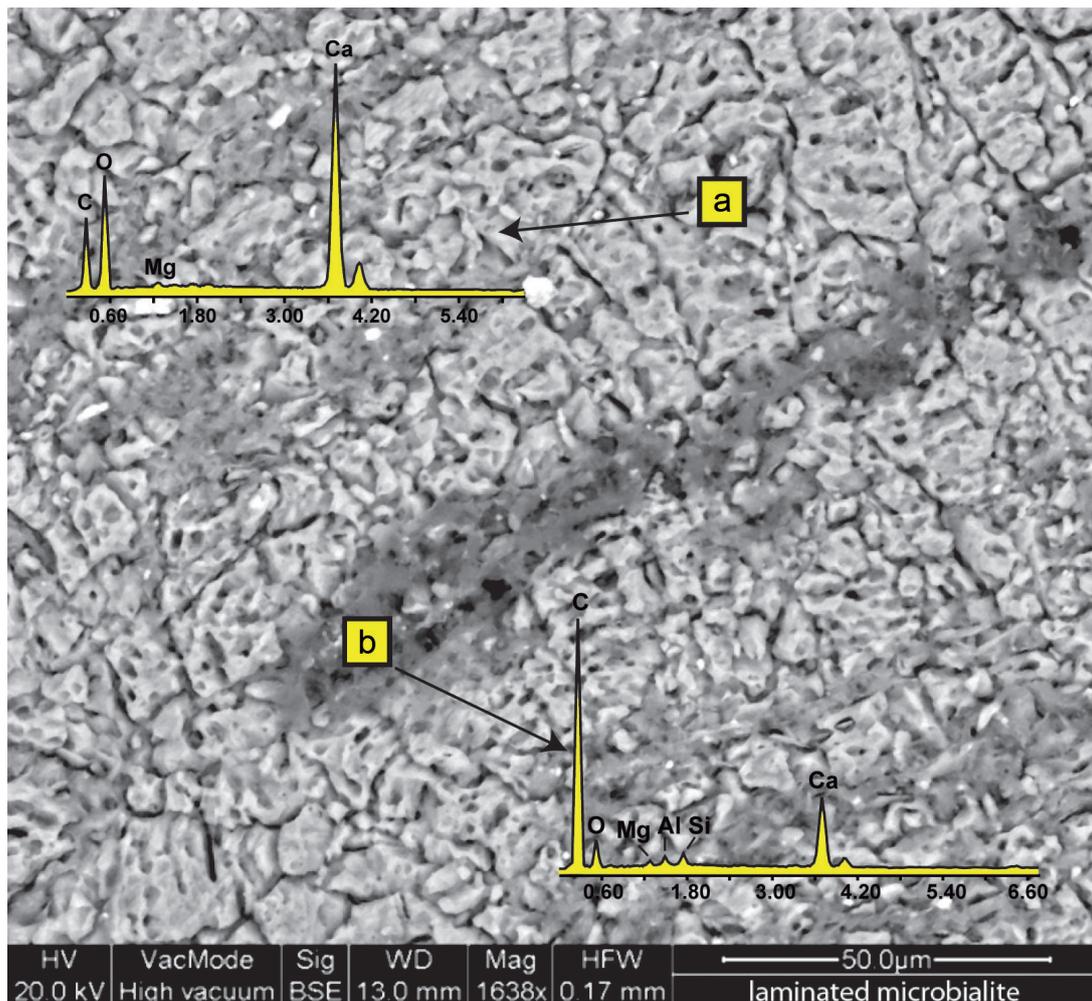


Fig. 8.12. Microlamine osservate in elettroni retrodiffusi (BSE). L'immagine, è legata al peso atomico degli elementi, e riflette la presenza di materiale a basso peso atomico distribuito nelle sottili lamine scure. Questo materiale può essere attribuito all' EPS. Gli spettri EDS hanno rivelato una differenza rilevabile tra le lamine scure (b) e le lamine chiare (a). Entrambe le lamine sono formate da calcite basso magnesiaca, le lamine scure contengono anche elementi silicoclastici, testimoniati dalla presenza dei picchi di Si e Al. L'elevata intensità del picco del carbonio nello spettro dell'area (b) può essere attribuito ad un alto contenuto in materia organica (EPS).

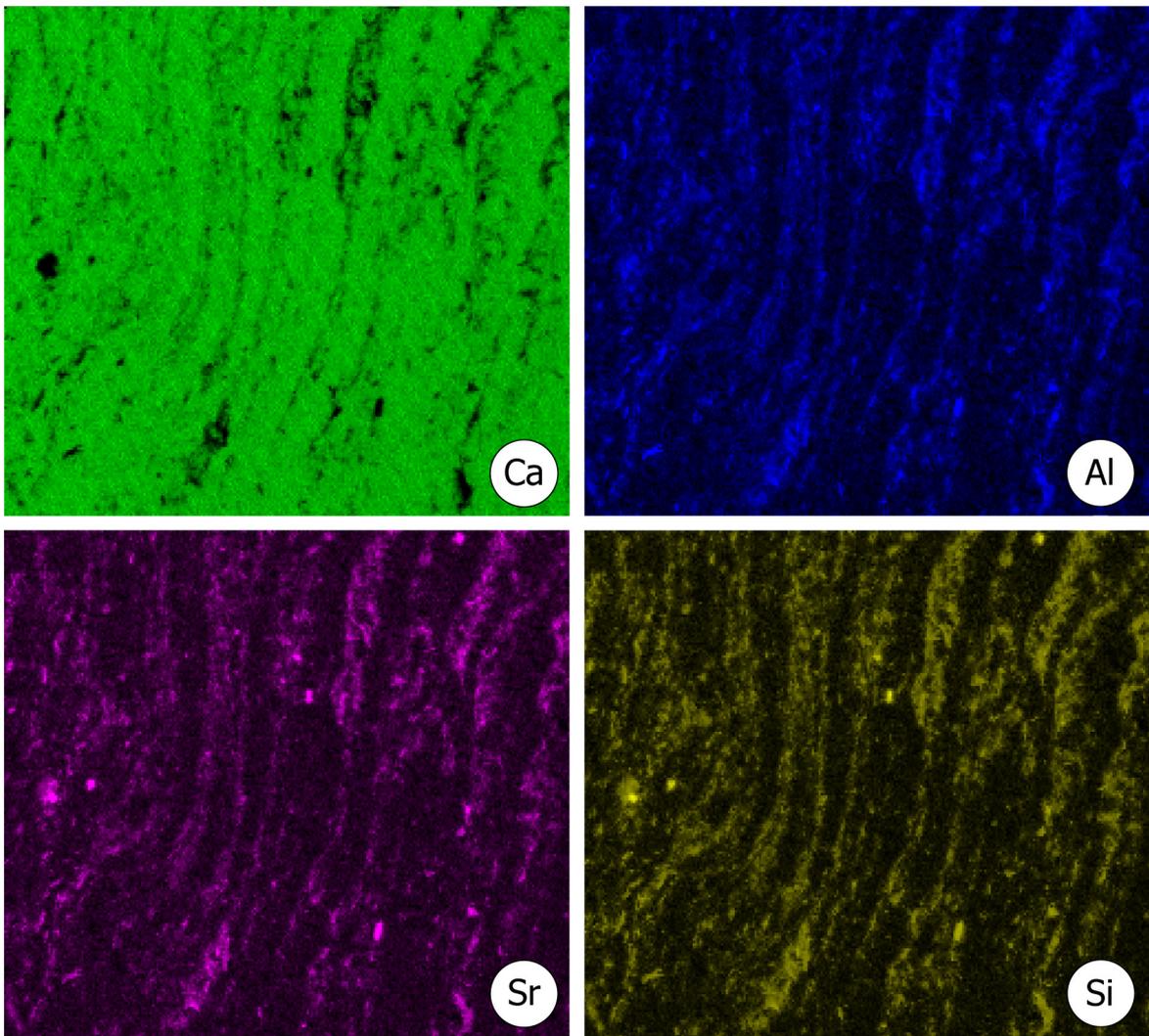
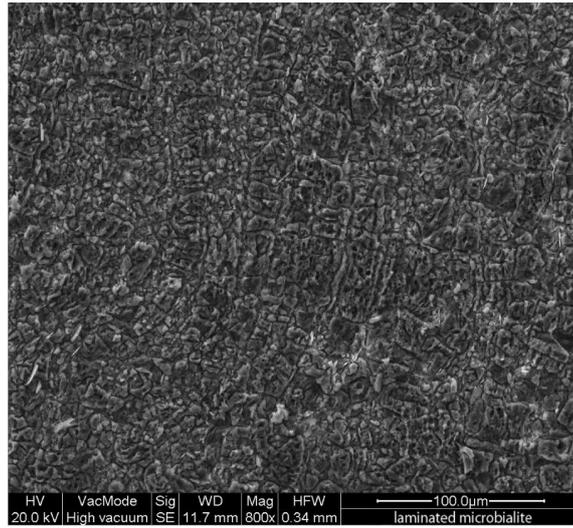


Fig. 8.13. Mappa EDS mostrante la distribuzione di Ca, Al, Sr e Si.

La microfacies stromatolitica è stata riconosciuta anche nel mound Kess-Kess 11 (Fig. 8.14.).

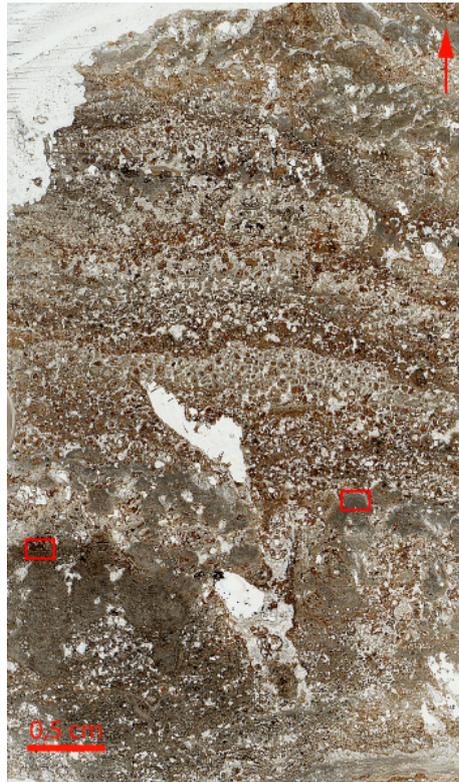


Fig. 8.14. Campione "KK 11-3". I simboli rossi indicano le microaree in cui sono state effettuate le osservazioni in microscopia ottica (Fig. 8.15.).

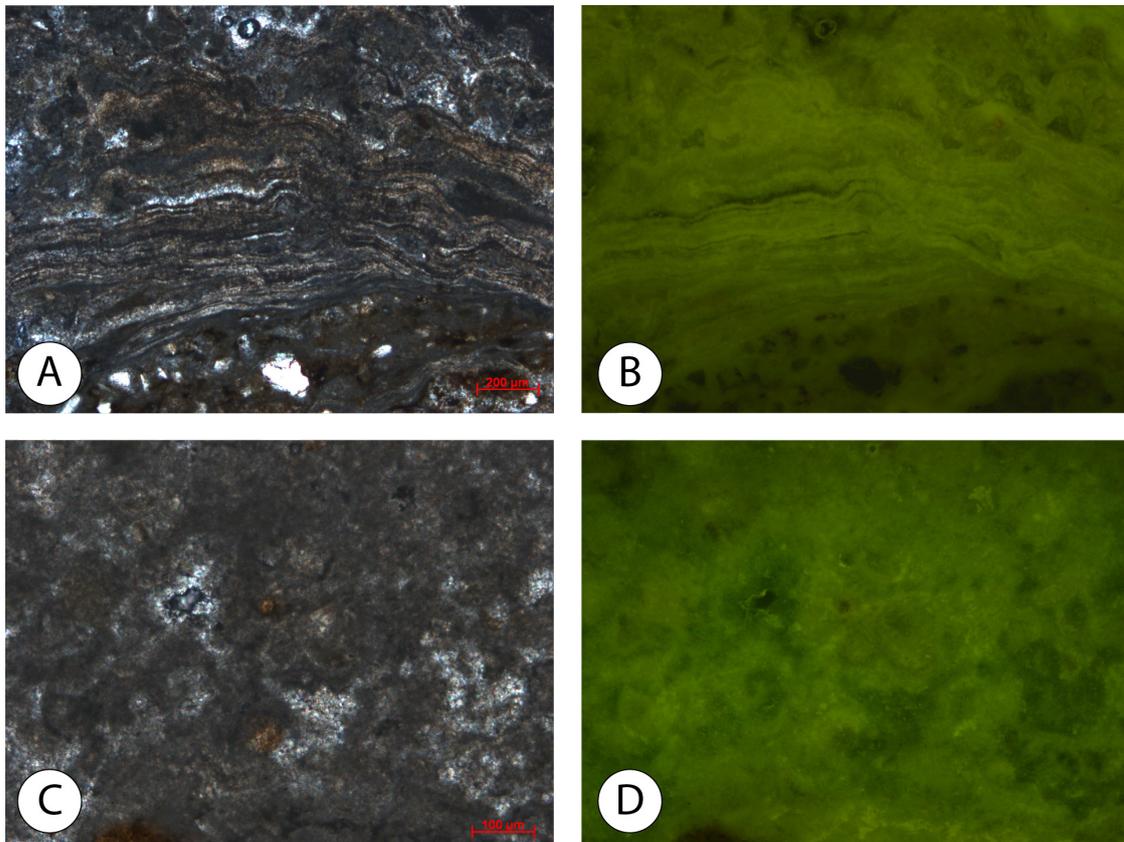


Fig. 8.15. Osservazioni in microscopia ottica delle microlamine stromatolitiche (A) e della micrite peloidale (C). Le osservazioni in epifluorescenza UV (B-D) mettono in evidenza il contenuto in materia organica di queste microfacies.

8.2. Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno

Le analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno sono state eseguite campionando con un microtrapano, con punta di diametro di un millimetro, le varie componenti carbonatiche riconosciute in superficie (Tab. 8.1.; Fig. 8.16.).

CAMPIONI	DESCRIZIONE	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Hos 97	Micrite facies di core Hollard mound	-16	-12
Hos 97	Micrite facies di core Hollard mound	-19	-4
KK 1	Micrite facies di core Kess-Kess mound	-12	-5
KK 1	Micrite facies di core Kess-Kess mound	-10	-4
KK 23	Micrite facies Kess-Kess mound	-7	-2
KK 23	Micrite facies Kess-Kess mound	-6	2
KK Intermound 2	Lamine stromatolitiche	-10	-8
KK Intermound 2	Lamine stromatolitiche	-8	-6
KK 11-3	Lamine stromatolitiche	-11	-2
KK 11-3	Lamine stromatolitiche	-9	4
KK 23	Cemento primario	-10	-4
KK 23	Frammenti di crinoidi	3	-6
KK 23	Frammenti di crinoidi	1	-4

Tab. 8.1. Valori degli isotopi stabili del C e O.

Le micriti del campione Hos 97 del nucleo dell'Hollard mound (proveniente della collezione del Prof. Joachim Reitner) mostrano valori di $\delta^{13}\text{C}$ impoveriti, da -19 a -17‰ PDB, e valori $\delta^{18}\text{O}$ compresi tra -4 e -12‰ PDB. Questi dati concordano con quelli di letteratura (Peckmann *et. al.*, 1999) ottenuti su campioni provenienti dalla stessa area e collezione. Le analisi eseguite sui campioni dei Kess-Kess mound mostrano per le micriti valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -6 e -12‰ PDB, e valori di $\delta^{18}\text{O}$ negativi compresi nell'intervallo tra -2 e -5‰ PDB.

Le lamine stromatolitiche hanno valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi nell'intervallo tra -11 e -8‰ PDB e valori di $\delta^{18}\text{O}$ compresi tra -2 e -6‰ PDB, eccetto un valore a +4‰ PDB. Valori positivi di $\delta^{13}\text{C}$, +1 e +5‰ PDB e valori leggermente impoveriti in $\delta^{18}\text{O}$, -4 e -6‰ PDB sono stati misurati su frammenti di crinoidi. Infine sono stati analizzati alcuni cementi primari dei campioni Kess-Kess mound i quali risultano fortemente impoveriti in $\delta^{13}\text{C}$, -14‰ PDB e valori di $\delta^{18}\text{O}$ -3‰ PDB.

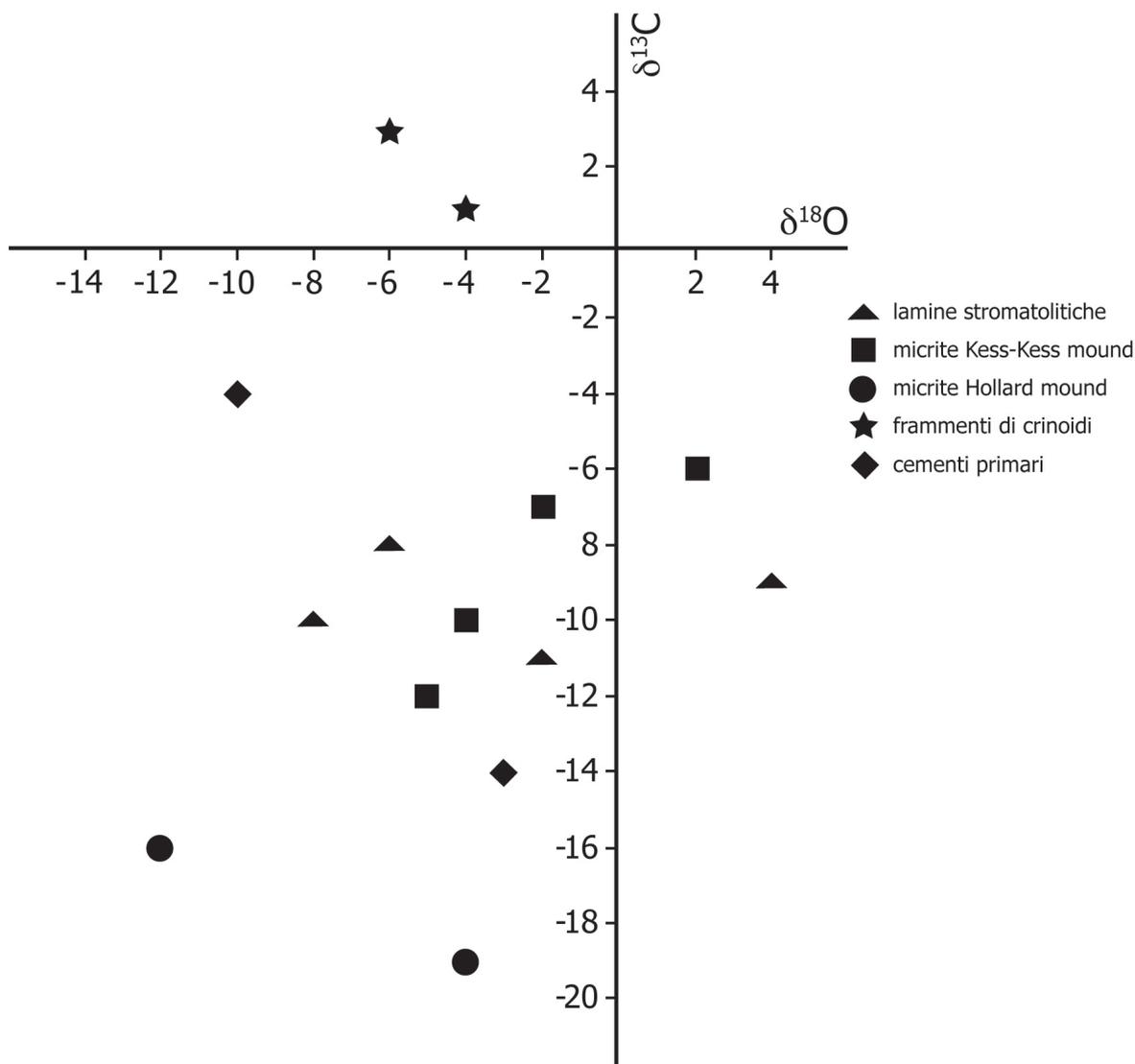


Fig. 8.16. Valori degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno delle principali componenti carbonatiche.

I numerosi studi condotti sugli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio (^{18}O , ^{13}C) in ambienti di *vent/seep* sottomarino, associati a ricerche geologiche, geochemiche e biologiche, hanno permesso di capire l'evoluzione di tali sistemi e, dunque, la natura della sorgente fluida (Shanks, 2001).

In ambienti di *cold seep* è stato dimostrato che flussi ricchi di metano termogenico risultano fortemente impoveriti in $\delta^{13}\text{C}$, con valori compresi tra -35‰ e -50‰ PDB, mentre flussi ricchi di metano biogenico presentano valori tra -50‰ e -80‰ PDB (Claypool & Kaplan 1974; Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar 1999; Zhang *et al.*, 2002). Valori negativi di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a -20‰ PDB sono segnalati, invece, per fluidi idrotermali (Botz *et al.*, 2002).

Il segnale geochemico dell'isotopo stabile del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) nei carbonati autigeni può essere registrato nel record fossile e utilizzato come evidenza di ossidazione anaerobica del metano (AOM) (Paull *et al.*, 1984; Brooks *et al.*, 1987; Ritger *et al.*, 1987; Suess *et al.*, 1998). Il valore del $\delta^{13}\text{C}$ può essere utilizzato anche per individuare la natura della sorgente del carbonio e quindi risalire alla composizione del fluido. L'interpretazione sulla natura

e la composizione della sorgente basata soltanto sui valori di $\delta^{13}\text{C}$ ha valore puramente indicativo. In alcuni *paleo-seep* è possibile che sorgenti di metano biogenico abbiano valori di $\delta^{13}\text{C}$ non particolarmente negativi (Terzi *et al.*, 1994; Shibasaki *et al.*, 1997; Campbell *et al.*, 2002), ma addirittura essi possono mostrare valori lievemente positivi (Gaillard *et al.*, 1992; Peckmann *et al.*, 1999b, 2002, 2003). Ciò indicherebbe la possibilità di scambi con altre sorgenti di C, l'intervento di processi diagenetici o la formazione di metano associata all'ossidazione aerobica del metano (Irwin *et al.*, 1977; Boehme *et al.*, 1996).

Il valore dell'isotopo stabile dell'ossigeno può fornire informazioni sulla temperatura e l'origine della sorgente che induce la precipitazione dei carbonati autigeni. Valori negativi del $\delta^{18}\text{O}$ indicano che i carbonati metano derivati non sono precipitati in un ambiente marino normale, mentre valori particolarmente positivi di $\delta^{18}\text{O}$ possono essere messi in relazione con fluidi ricchi di metano (Bohrmann *et al.*, 1998; Aloisi *et al.*, 2000; Pierre *et al.*, 2002). Va sottolineato che nel caso dei *paleo-seep*, poiché gli isotopi dell'ossigeno sono molto più facilmente soggetti a scambi con le rocce carbonatiche rispetto agli isotopi del carbonio, la tendenza positiva dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ potrebbe essere il risultato di alterazioni/scambi di ^{18}O proveniente da altre sorgenti (Campbell *et al.*, 2002). Tali apporti possono essere dovuti ad acqua di dilavamento superficiale, variazioni della composizione isotopica oceanica durante la storia evolutiva della Terra, o potrebbe trattarsi della concomitanza di questi due fattori (Wallmann, 2001).

8.3. Caratterizzazione preliminare della materia organica in FT-IR

Si è ritenuto opportuno effettuare una prima discriminazione tra le microfacies micritiche (KK 27-1, KK 26-3, Hos 97) e le microfacies stromatolitiche (KK 11-3, KK Intermound 1, KK Intermound 2). Le analisi in epifluorescenza UV di entrambe le microfacies hanno evidenziato alta fluorescenza e quindi rilevante contenuto in materia organica (MO). Si è proceduto pertanto a effettuare analisi FT-IR sulle sopra citate microfacies.

Gli spettri IR ottenuti mostrano bande di assorbimento comprese tra 700 e 3000 cm^{-1} . L'identificazione dei gruppi funzionali è stata effettuata attraverso database strumentale e lavori di letteratura (Painter *et al.*, 1981; Solomon & Carangelo, 1988; Wang & Griffiths, 1985; Sobkowiak & Painter, 1992).

Di seguito vengono riportati gli spettri ottenuti della materia organica estratta dai campioni:

KK Intermound 2 (microfacies stromatolitica)

- 1100-1300 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 1370 cm^{-1} ; δCH_3 vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali dei metili
- 1460 cm^{-1} ; $\delta(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali alifatici
- 1600 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Arom}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali degli alcheni e/o acidi carbossilici insaturi
- 1740 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{O}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 2850 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2920 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2950 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_3)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici

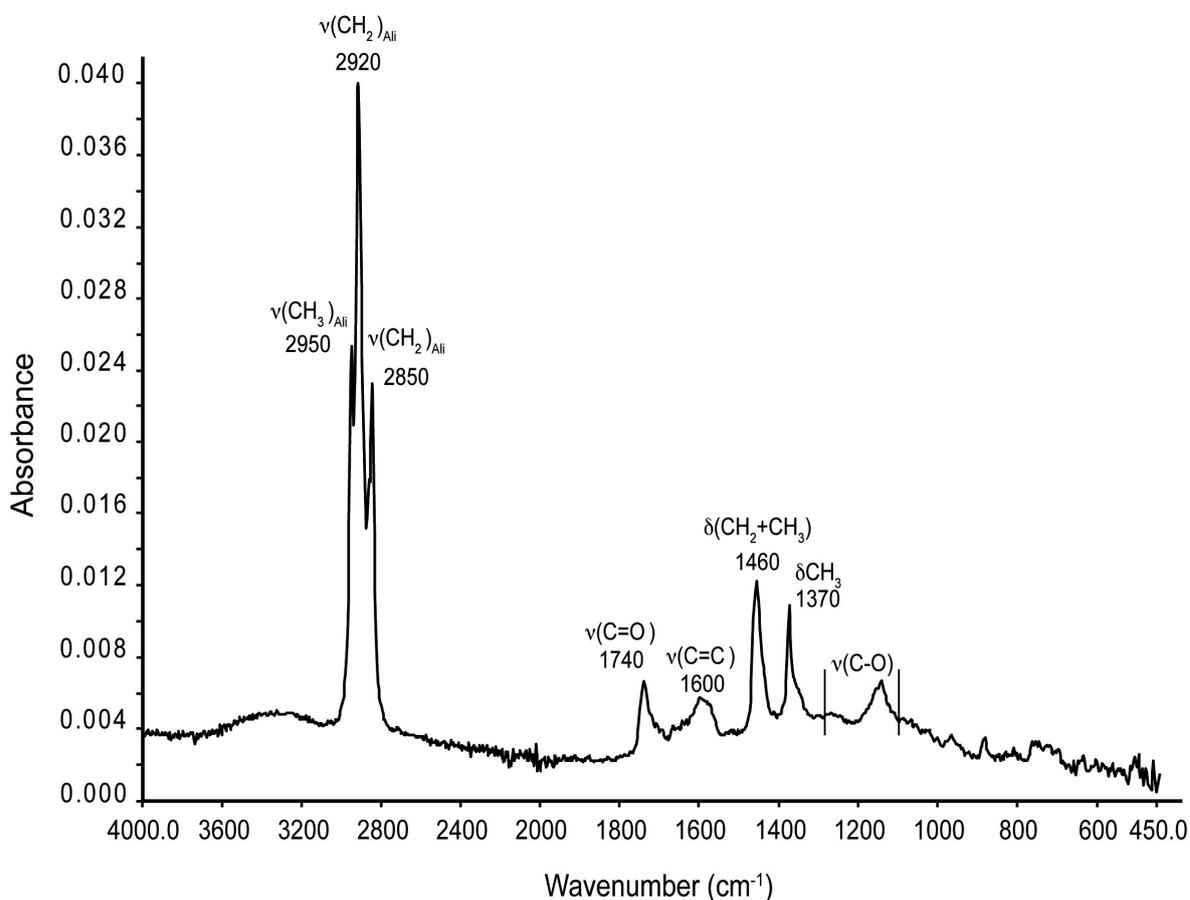


Fig. 8.17. Spettro IR della materia organica estratta dalla microfacies stromatolitica del campione KK Intermound 2.

KK 27-1 (microfacies micritica)

- 1100-1300 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 1370 cm^{-1} ; δCH_3 vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali dei metili
- 1460 cm^{-1} ; $\delta(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali alifatici
- 1740 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{O}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 2850 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2920 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2950 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_3)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici

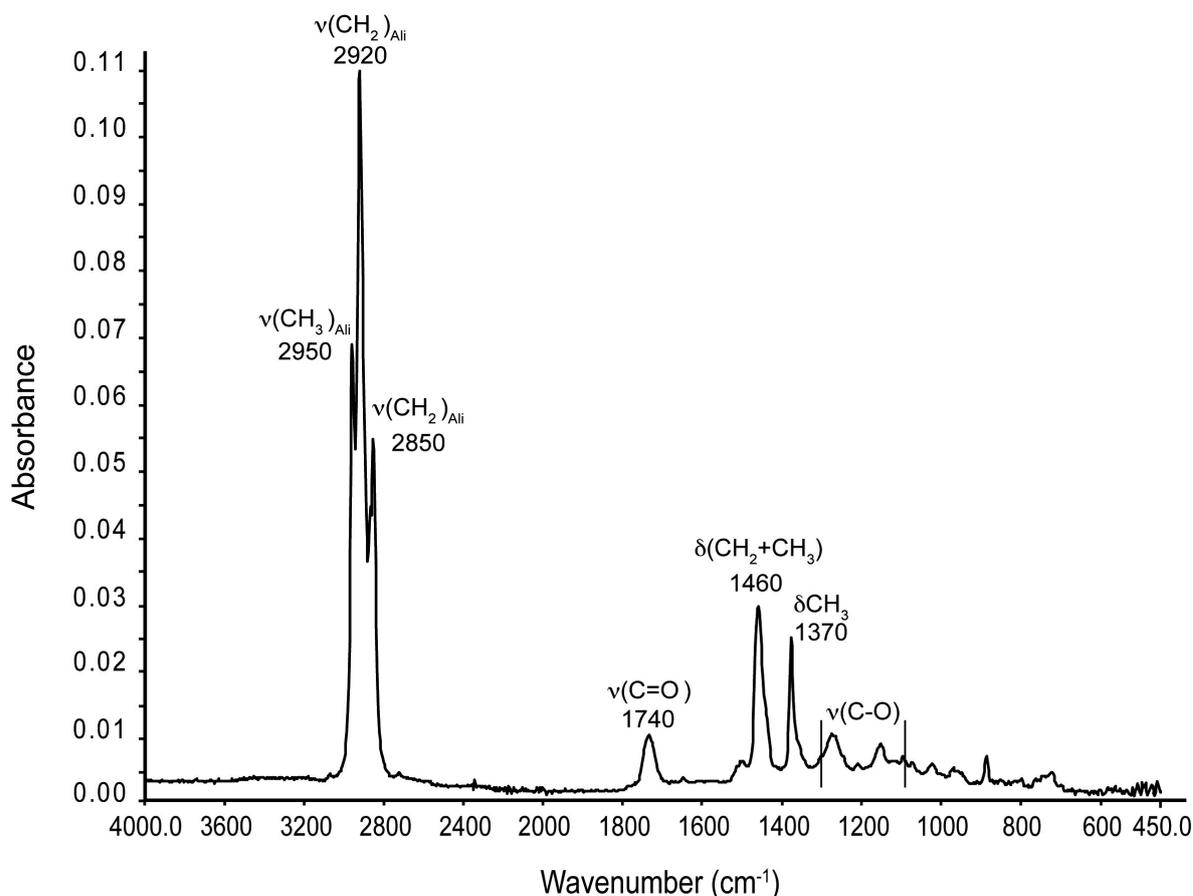


Fig. 8.18. Spettro IR della materia organica estratta dalla microfacies micritica del campione KK 27-1.

Hos 97 (*microfacies micritica*)

- 720 cm^{-1} ; $\gamma(\text{CH}_2)_4$ vibrazioni di *bending* fuori dal piano delle catene alchiliche
- $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O})$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 1370 cm^{-1} ; δCH_3 vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali dei metili
- 1460 cm^{-1} ; $\delta(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ vibrazioni di *bending* dei gruppi funzionali alifatici
- 1600 cm^{-1} vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali degli alcheni e/o acidi carbossilici insaturi $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Arom}}$
- 1740 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{O}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali carbonilici e/o carbossilici
- 2850 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2920 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici
- 2950 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_3)_{\text{Alif}}$ vibrazioni di *stretching* dei gruppi funzionali alifatici

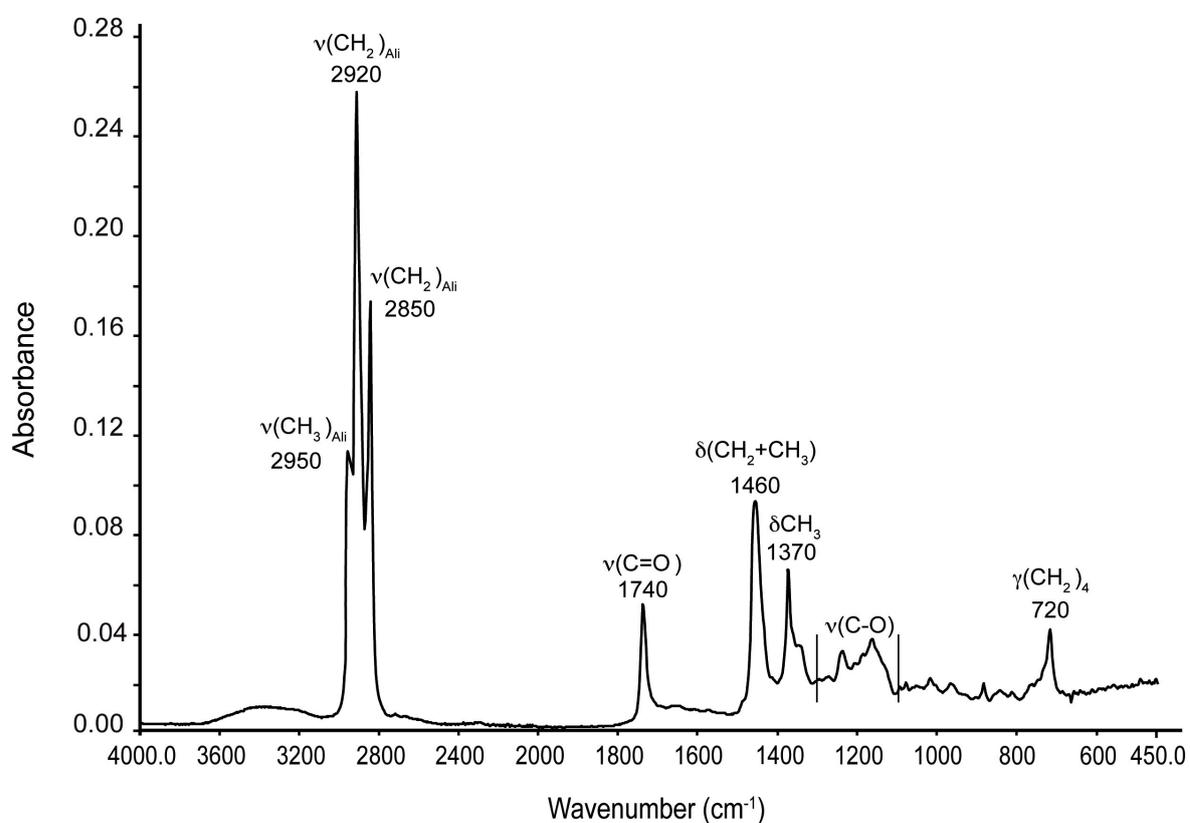


Fig. 8.19. Spettro IR della materia organica estratta dalla microfacies micritica del campione Hos 97.

La materia organica estratta dai campioni analizzati mostra che i gruppi funzionali sono prevalentemente rappresentati da idrocarburi alifatici ed esteri di acidi grassi. Gli spettri FT-IR presentano una netta prevalenza dei gruppi funzionali della frazione alifatica rispetto ai gruppi della frazione aromatica e degli acidi carbossilici, a testimonianza di una scarsa evoluzione termica dei composti organici. Infatti l'evoluzione della materia organica negli spettri IR è riconoscibile dalla presenza dei picchi nelle tre regioni dei gruppi funzionali appartenenti a composti aromatici (Lis *et al.*, 2005), cioè:

- 3000-3100 cm^{-1} vibrazioni di stretching dei gruppi aromatici C-H;
- 1600 cm^{-1} vibrazioni di stretching degli anelli aromatici C-H;
- 700-900 cm^{-1} vibrazioni di bending fuori dal piano dei gruppi aromatici C-H.

Lis *et al.*, (2005) hanno dimostrato che gli spettri FT-IR, ottenuti dalla materia organica estratta dai *black shales* del Devoniano, sottoposti a incrementi di temperatura, subiscono un aumento delle bande di assorbimento nelle tre regioni aromatiche sopra citate, e un contestuale decremento dei picchi sia dei composti alifatici (1375, 1450, 2850, 2920, 2950 cm^{-1}), sia dei gruppi carbonilici e/o carbossilici a 1740 cm^{-1} (Fig. 8.20.).

L'assenza delle bande nell'intervallo 700-900 cm^{-1} e 3000-3100 cm^{-1} , il forte assorbimento della frazione alifatica e dei gruppi carbonilici/carbossilici indica una bassa maturità termica dei composti organici. Nel campione a microfacies stromatolitica il picco registrato a 1600 cm^{-1} non è attribuibile alla frazione aromatica poiché non vi sono le bande corrispondenti nell'intervallo delle due regioni 700-900 cm^{-1} e 3000-3100 cm^{-1} . Questo picco è dunque attribuibile a gruppi funzionali degli alcheni e/o acidi carbossilici insaturi. Analogamente è da escludere l'appartenenza alla frazione aromatica del picco a 720 cm^{-1} registrato nel campione Hos 97.

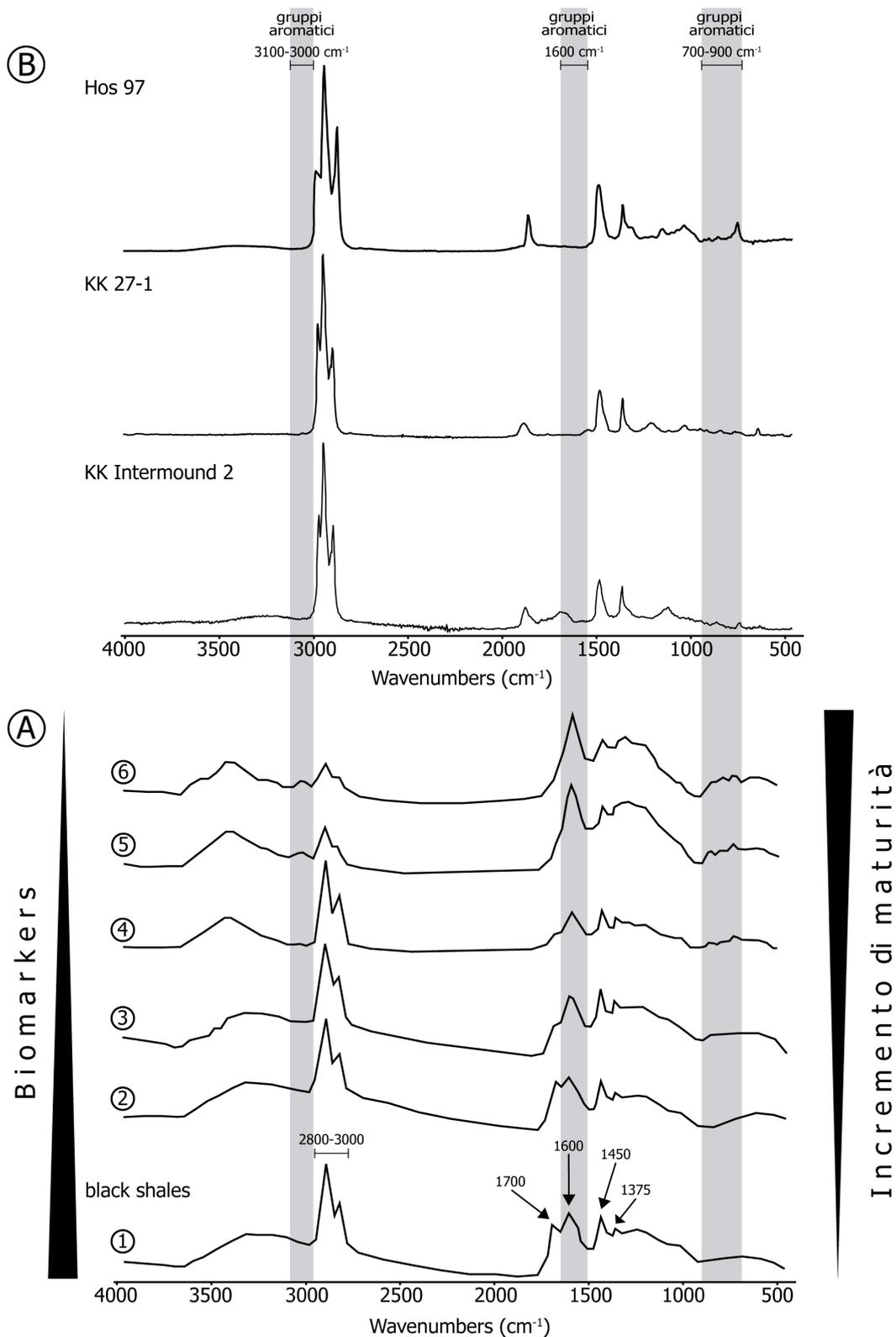


Fig. 8.20. B) Spettri IR dei gruppi funzionali dalla materia organica estratta dai campioni analizzati. A) Spettro IR ottenuto da Lis *et al.* (2005) per i kerogeni di tipo II estratti dai *black shales* del Devoniano. Lo "spettro 1" IR di Lis *et al.* (2005) mostra le stesse bande di assorbimento degli spettri IR dei campioni studiati. Lis *et al.* (2005) hanno dimostrato che i kerogeni dei *black shales*, sottoposti a incrementi di temperatura, mostrano un aumento dell'intensità dei picchi nelle tre regioni degli aromatici 700–900, 1600 e 3000–3100 cm⁻¹, un decremento dei picchi della componente alifatica nelle regioni 1375, 1450 e 2800–3000 cm⁻¹ e una diminuzione delle bande di assorbimento a 1740 cm⁻¹ dei gruppi carbonilici/carbossilici.

Gli spettri FT-IR, oltre al grado di maturità termica, possono fornire informazioni sull'origine della materia organica (lacustre, marina e continentale). Solitamente l'origine della materia organica viene riconosciuta mediante il rapporto H/C e O/C delle analisi elementari eseguite sui kerogeni (Peters *et al.*, 2005), mentre la maturità termica viene stabilita con la pirolisi Rock-Eval, mediante l'indice dell'idrogeno (HI) e l'indice dell'ossigeno (OI) (Espitalié *et al.*, 1977, 1985a,b, 1986; Lafargue *et al.*, 1998).

È possibile utilizzare anche la spettroscopia FT-IR per la valutazione della maturità termica. Infatti, Ganz & Kalkreuth (1987) proposero un sistema, basato sul rapporto tra le bande di assorbimento dei gruppi alifatici, carbonilici e carbossilici alle relative frequenze di assorbimento, che permette di ricavare due diversi fattori:

$$A \text{ FACTOR} = \frac{2930 \text{ cm}^{-1} + 2860 \text{ cm}^{-1}}{2930 \text{ cm}^{-1} + 2860 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}}$$

$$C \text{ FACTOR} = \frac{1710 \text{ cm}^{-1}}{1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}}$$

Il rapporto tra i gruppi carbonilici/carbossilici può essere correlato all'Indice dell'Ossigeno (OI), mentre i gruppi alifatici possono essere correlato all'Indice dell'Idrogeno (HI).

Il rapporto tra i gruppi carbonilici e alifatici ($\nu C=O/\nu CH_{\text{ali}}$) permette di riconoscere i contributi relativi delle sorgenti di materia organica. Inoltre tale metodo permette di quantificare le variazioni in abbondanze dei gruppi alifatici (*A FACTOR*) e dei gruppi carbonilici/carbossilici (*C FACTOR*).

Questi fattori possono essere utilizzati in modo simile ai parametri della pirolisi Rock-Eval, come l'Indice dell'Idrogeno (HI) e l'Indice dell'Ossigeno (OI), al fine di classificare i tipi di kerogene e il livello di maturità termica dei composti organici (Tab. 8.2.).

Tra i diversi tipi di kerogeni, i principali sono Tipo I-II-III.

1. Il kerogene di Tipo I (lacustre) include pochi composti aromatici ed eteroaromatici ed è caratterizzato da un alto rapporto H/C (~1.5) un alto valore HI della pirolisi Rock-Eval (> 600 mg HC/g TOC) e un basso rapporto O/C (<0.1). Questo kerogene presenta bande alifatiche più intense rispetto a Tipi II e III.
2. Il kerogene di Tipo II (marino) proviene da una miscela di fitoplancton, zooplancton e resti batterici. Esso ha un alto rapporto H/C (1.2-1.5), un alto valore HI della pirolisi Rock-Eval (300-600 mg HC/g TOC) e un basso rapporto O/C rispetto ai tipi III e IV. Questo kerogene può mostrare spettri FT-IR simili a quello di Tipo I ma con bande più intense dei gruppi carbonilici e carbossilici.
3. Il kerogene di Tipo III (continentale) è caratterizzato da un basso rapporto atomico di H/C (0.7-1.0), un basso valore HI della pirolisi Rock-Eval (50-200 mg HC/ g TOC) e un alto rapporto O/C (fino a ~0,3). Questo kerogene può mostrare spettri FT-IR con bande più intense dei gruppi carbonilici e carbossilici del Tipo I e II.

FATTORI CAMPIONI	A FACTOR	C FACTOR
KK Intermound 2	0,68	0,62
KK 27-1	0,75	0,51
Hos 97	0,71	0,73

Tab. 8.2. Valori di A FACTOR e C FACTOR relativi dei campioni analizzati.

Plottando i valori di A FACTOR e C FACTOR su un diagramma pseudo Van-Krevelen (Tissot & Welte, 1984) risulta che i campioni analizzati indicano una sorgente organica prevalentemente di tipo marino (Fig. 8.21.). Tale interpretazione conferma che i kerogeni hanno subito una scarsa evoluzione termica.

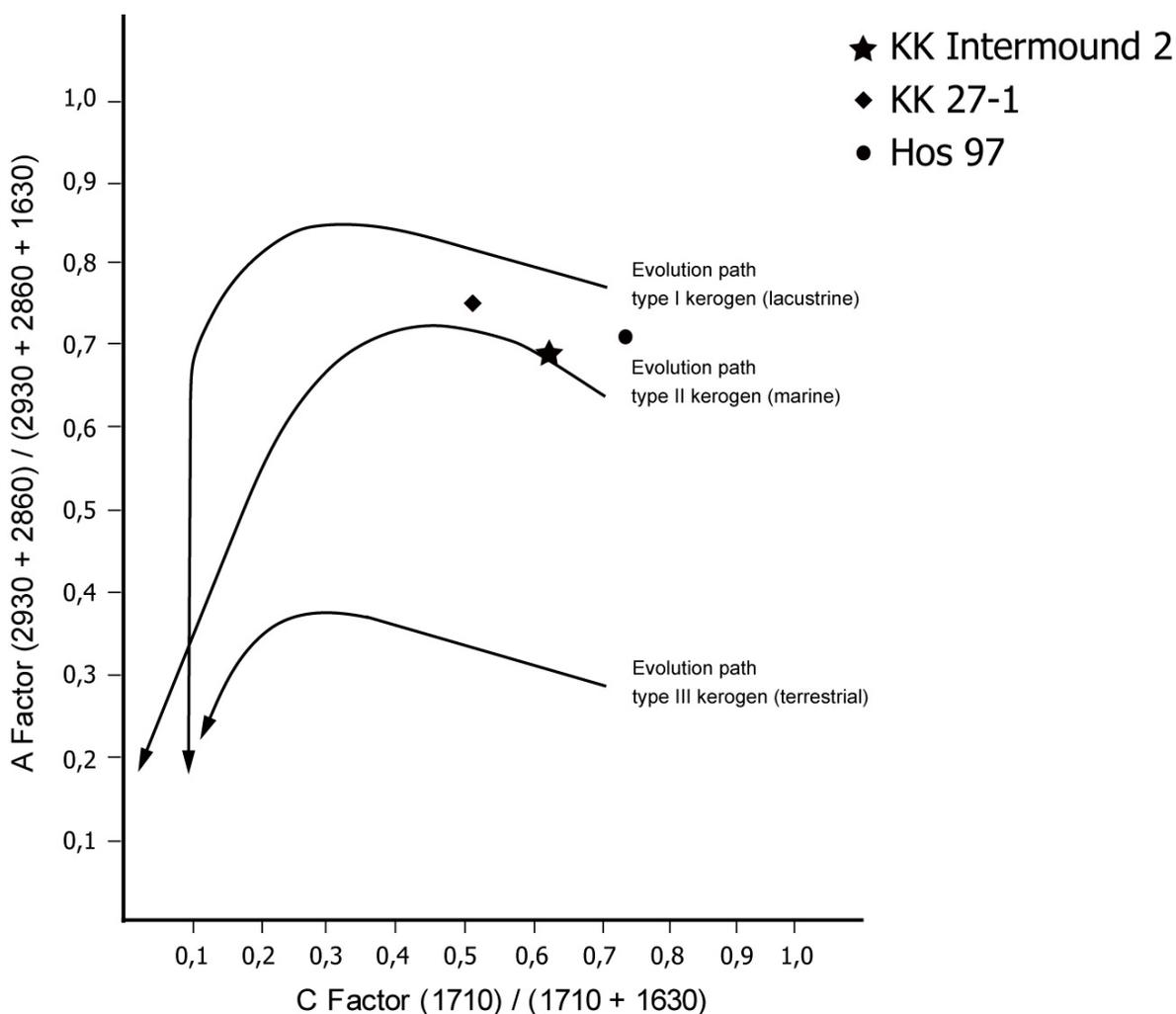


Fig. 8.21. Classificazione dei kerogeni estratti dai campioni dei mud mound, sulla base dei parametri A FACTOR e C FACTOR ottenuti dalla spettroscopia IR. Da Ganz & Kalkreuth (1987), modificato.

8.4. Analisi dei biomarkers in GC-MS

Le analisi molecolari in Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa sono state eseguite sulle frazioni dei composti neutri (idrocarburi alifatici) e polari (acidi grassi). Esse hanno permesso di identificare i principali biomarkers in alcuni dei campioni dei mud mound studiati. Le analisi sulla frazione aromatica non hanno fornito alcun risultato utile. Le figure 8.22. e 8.23. mostrano rispettivamente il cromatogramma parziale della frazione totale degli idrocarburi del campione stromatolitico KK Intermound 2 e del campione micritico Hos 97.

Frazione degli idrocarburi alifatici

La frazione degli idrocarburi estratta dal campione stromatolitico KK Intermound 2 presenta *n*-alcani lineari. Essi rappresentano l'89,4% del totale della frazione degli idrocarburi, con una prevalenza di composti con numero dispari in atomi di carbonio su quelli pari, nella quale sono maggioritarie le catene corte nell'intervallo da C₁₉ a C₂₂ con preponderanza di C₂₁. La prevalenza dei composti con numero dispari su quelli pari nelle catene lunghe indica un input di materia organica terrestre derivante da piante superiori (Peters *et al.*, 2005). I composti che dominano l'intervallo delle catene corte sono *n*-alcani fino a 22 atomi di C possono essere attribuiti a input da materia organica batterica. Nell'intervallo da C₂₀ a C₂₅ sono stati riconosciuti alcani metilati ω2 - (iso -) e ω3 - (anteiso -); essi costituiscono il 7,37% del totale della frazione degli idrocarburi. Sono presenti anche isoprenoidi aciclici 2,6,10,14-tetrametilesadecane (fitano), ma solo in piccole quantità, 0,05% del totale della frazione degli idrocarburi. Infine sono stati riconosciuti ftalati e adipato dioctilico che sono utilizzati come plastificanti. Si tratta ovviamente di contaminanti che rappresentano il 3,2% della frazione totale degli idrocarburi.

In questo campione sono completamente assenti sterani, opani e 2,6,10,14-tetrametilpentadecane (pristano) (Fig. 8.22.).

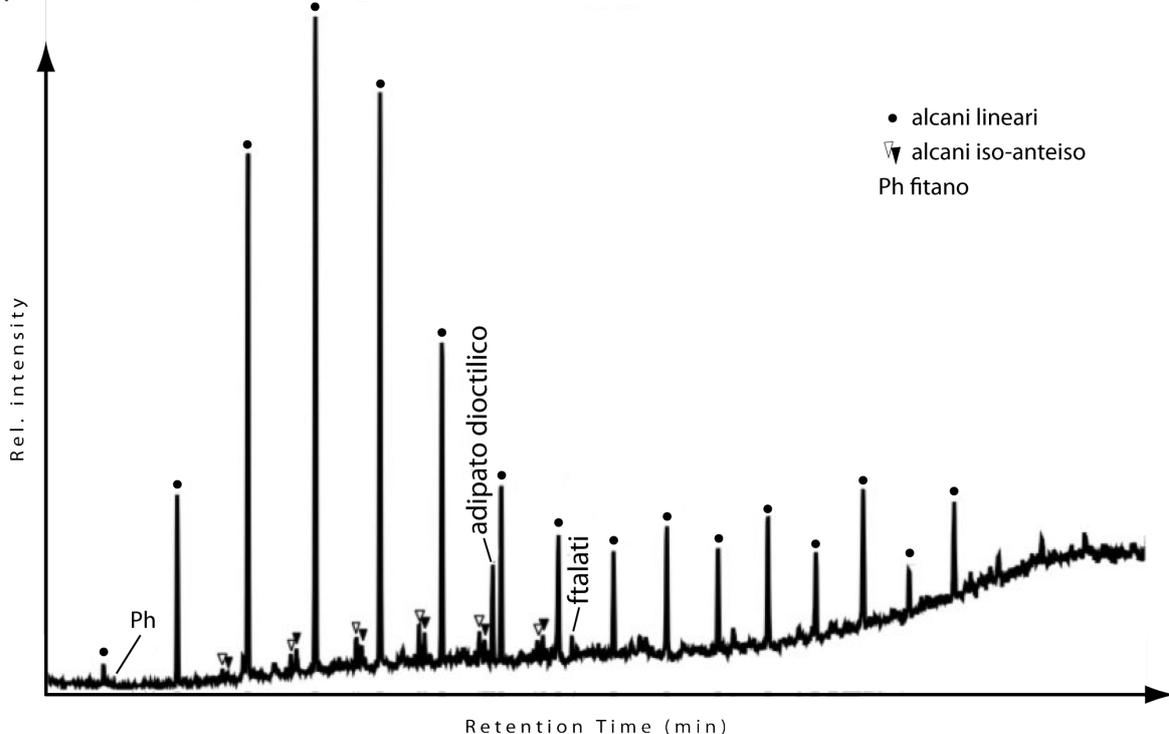


Fig. 8.22. Cromatogramma parziale della frazione neutra indicante gli idrocarburi alifatici registrati nel campione stromatolitico KK Intermound 2.

COMPOSTI	PROBABILI PRECURSORI
<i>n</i> -alkani lineari C ₁₉	batteri eucarioti
<i>n</i> -alkani lineari C ₂₀	batteri eucarioti
<i>n</i> -alkani lineari C ₂₁	batteri eucarioti
<i>n</i> -alkani lineari C ₂₂	eucarioti
alcheni metilati ω2 - (iso -) e ω3 - (anteiso)	archea
isoprenoidi aciclici 2,6,10,14-tetrametilesadecane (fitano)	archea e alghe

Tab. 8.3. Principali idrocarburi alifatici presenti nella frazione neutra del campione stromatolitico KK Intermound 2, e potenziali organismi precursori.

La frazione degli idrocarburi estratta dal campione micritico Hos 97 mostra una “gobba” pronunciata nella linea di base del cromatogramma che rappresenta una miscela complessa non risolta (UCM - Unresolved Complex Mixture). Essa è costituita da composti bio-resistenti, quali composti aromatici saturi ciclici fortemente ramificati e composti polari non sono suscettibili all’alterazione termica. Il segnale di fondo così rilevante è dovuto al fatto che il GC non riesce a identificare una parte significativa dei composti. I componenti identificati appaiono come picchi, mentre la UCM appare come fondo. Sono presenti *n*-alcani con una prevalenza di composti dispari su quelli pari, e raggiungono un massimo a C₂₇. Essi costituiscono il 77,9% del totale della frazione degli idrocarburi e indicano un input di materia organica terrestre derivante da piante superiori (Peters *et al.*, 2005). Il pristano è completamente assente, mentre il fitano è presente in quantità molto esigue, 1,1% del totale della frazione degli idrocarburi.

Sono assenti in questo campione sterani ed opani, e anche in questo caso sono stati riconosciuti contaminanti esterni, quali adipato dioctilico e 2,6,10,15,19,23-esametiltetra-cosa-2,6,10,14,18,22-esano (squalene). Essi rappresentano il 21,1% della frazione totale degli idrocarburi (Fig. 8.23.).

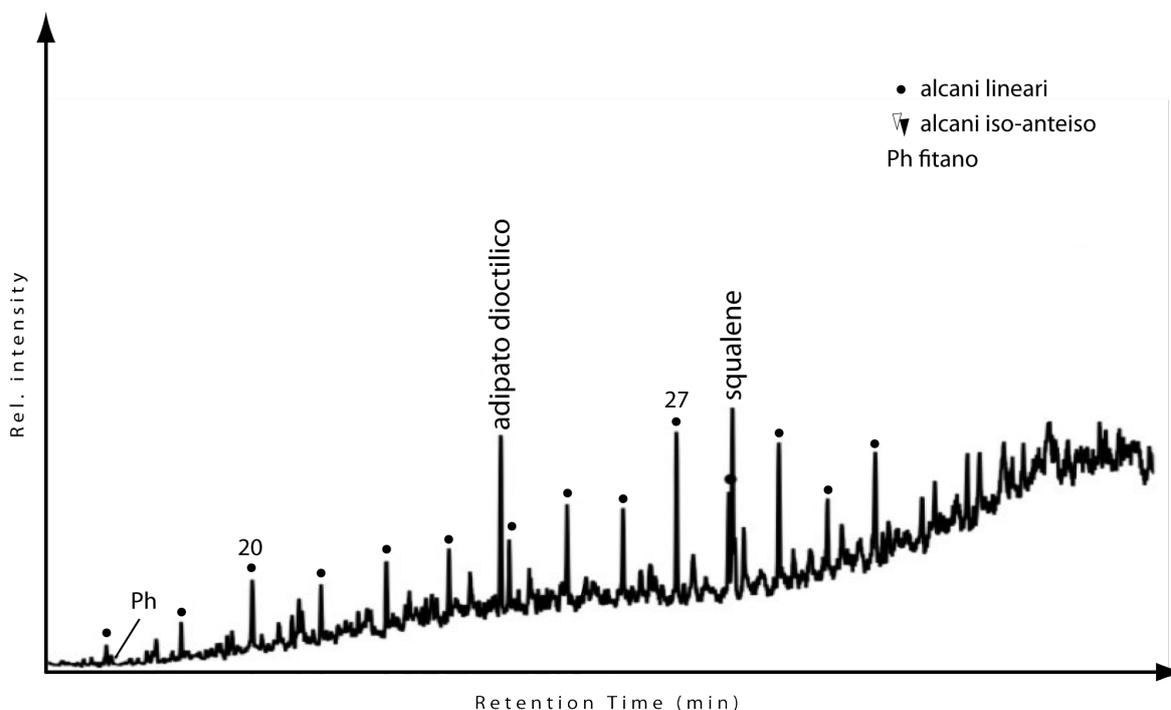


Fig. 8.23. Cromatogramma parziale della frazione neutra indicante gli idrocarburi alifatici rilevati nel campione micritico Hos 97.

Frazione degli acidi grassi

La frazione degli acidi grassi, estratta dai tre campioni, ha mediamente fornito gli stessi segnali. Sono state identificate catene lineari di acidi carbossilici a numero pari. Essi mostrano una prevalenza di acido esa- e octadecanoico (C_{16} , C_{18}) e piccole quantità di composti ad alto peso molecolare nell'intervallo da C_{23} a C_{27} . Inoltre sono stati riconosciuti acidi grassi iso- e anteiso (C_{12} - C_{20}) con un picco tra i 14 e i 18 atomi di carbonio (Fig. 8.24.).

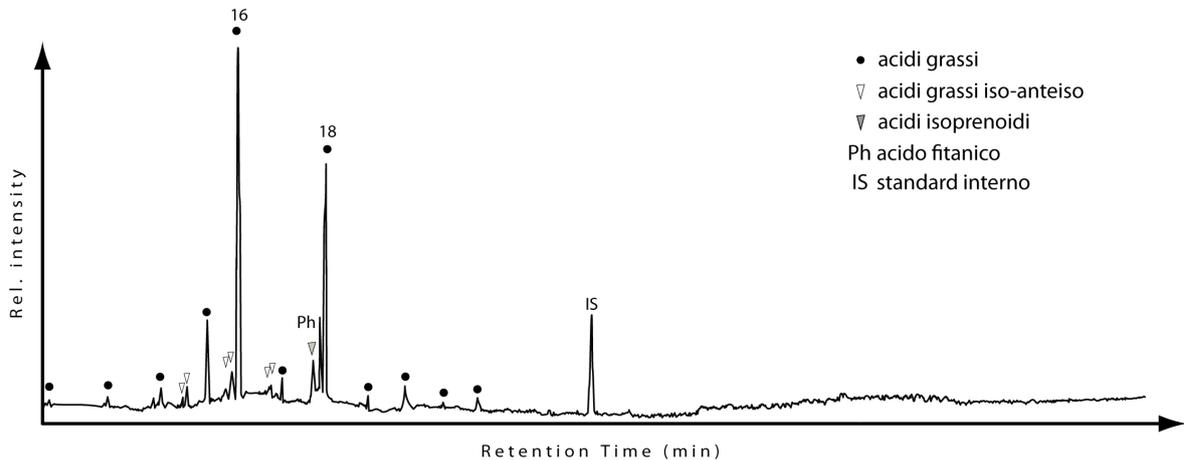


Fig. 8.24. Cromatogramma parziale della frazione polare indicante gli acidi grassi registrati nel campione stromatolitico KK Intermound 2.

L'analisi FT-IR conferma l'attribuzione ad acidi carbossilici insaturi della vibrazione di *stretching* del doppio legame C=C ed esclude la presenza di composti aromatici.

La distribuzione degli acidi carbossilici nei Kess-Kess mound mette in evidenza una sorgente di materia organica autoctona con catene di atomi di Carbonio relativamente corte ($<C_{22}$) e con prevalenza di quelle pari rispetto alle dispari. Questi biomarker possono essere attribuiti a batteri o alghe (Cranwell, 1982), (Fig. 8.24. e 8.25.).

I batteri sono la maggiore sorgente di acidi grassi iso-, anteiso e ramificati, ma essi possono essere una sorgente significativa anche di acido palmitoleico e cis-vaccenico (18:1) (Volkman *et al.*, 1980, 1998; Fulco, 1983). Il biomarker C18:1 è stato individuato in colture di batteri solfurei purpurei che vivono in ambienti carbonatici e che formano tappeti microbici (Barbé *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1992; Russell *et al.*, 1997).

La distribuzione degli acidi carbossilici nei campioni dei Kess-Kess mound è molto simile a quella registrata nei *methane-seep* microbici recenti (*Black Sea*, Thiel *et al.*, 2001) e fossili (tardo Giurassico e Cretaceo inferiore della California, Birgel *et al.*, 2006), (Fig. 8.25.). In associazione agli acidi carbossilici, questi autori hanno individuato anche biomarker lipidici impoveriti in ^{13}C come crocetano e pentametilicosano (PMI). Queste biomolecole sono comunemente considerate biomarker diagnostici di consorzi di batteri solforiducenti e archea metanotrofici che favoriscono la precipitazione carbonatica in condizioni anaerobiche (Elvert *et al.*, 1999, 2000; Thiel *et al.*, 1999, 2001; Hinrichs *et al.*, 2000; Michaelis *et al.*, 2002; Birgel *et al.*, 2006).

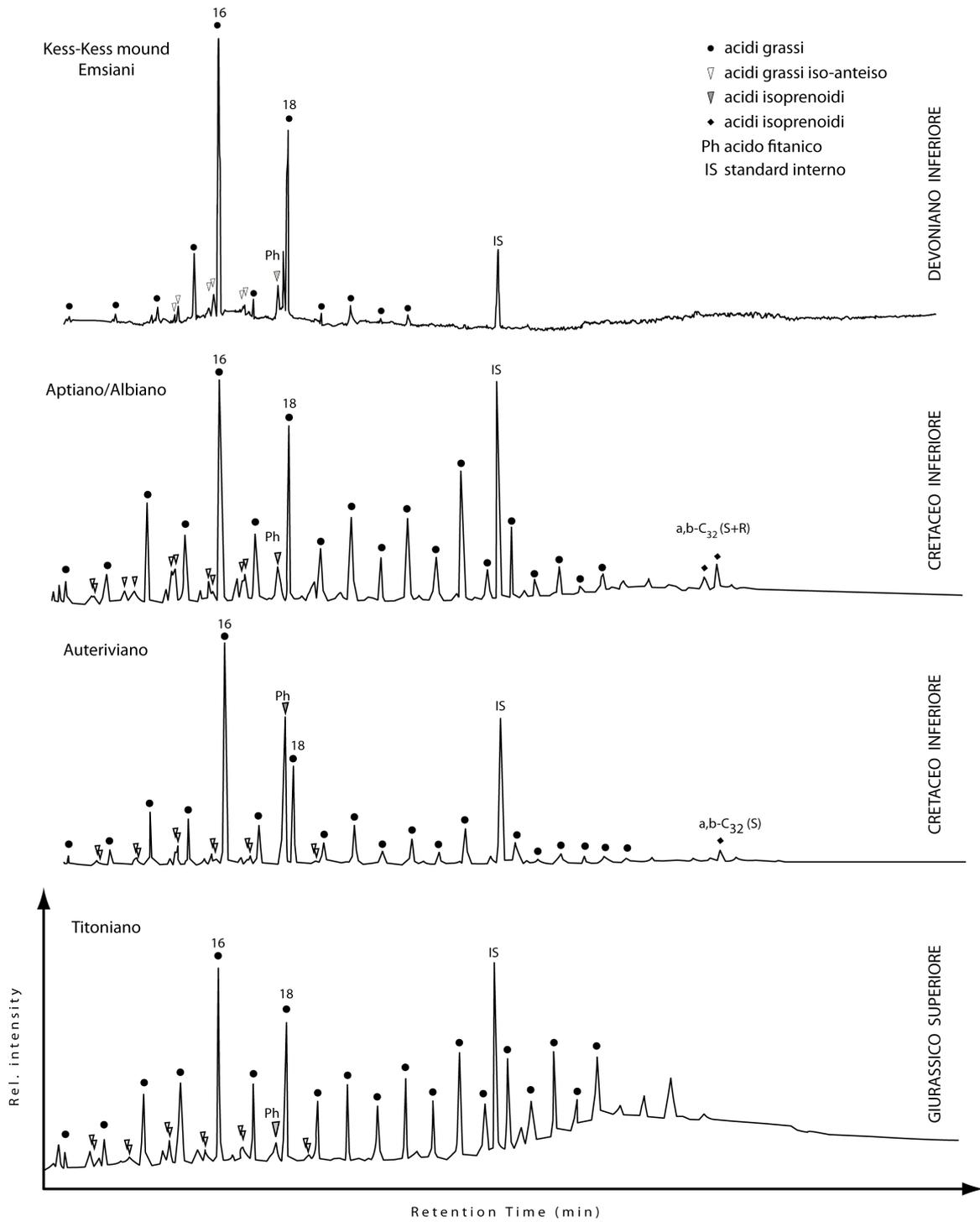


Fig. 8.25. Confronto tra il cromatogramma parziale della frazione degli acidi grassi registrati nel campione stromatolitico KK Intermound 2 e quelli registrati da Birgel *et al.* (2006), nei campioni delle aree di seep.

CONCLUSIONI

La soluzione della problematica riguardante la genesi dei Kess-Kess mound è possibile soltanto dopo aver riconosciuto la natura della micrite (automicrite e allomicrite) ed il processo che ha indotto la sua mineralizzazione.

Le osservazioni in microscopia ottica ed elettronica hanno rivelato la presenza micriti organizzate in sottili laminazioni stromatolitiche, più o meno ondulate, talvolta organizzate in micro colonne. Queste strutture sono state interpretate come microbialiti data la loro architettura tessiturale tipica di una crescita antigravitativa con cementazione sindeposizionale. Osservazioni in epifluorescenza su queste microbialiti stromatolitiche hanno messo in evidenza la presenza di materia organica fossile correlabile ai resti di organismi che, con i loro processi metabolici, hanno indotto la loro deposizione (Reitner *et al.*, 1995; Russo *et al.*, 1997). Già queste analisi preliminari hanno indicato la natura biogenica di alcune micriti dei Kess-Kess mound e messo in evidenza la contraddizione interpretativa di Mounji *et al.* (1998), i quali hanno escluso una mediazione batterica nella precipitazione della micrite.

Gli studi per la caratterizzazione della materia organica estratta dalle micriti sono stati effettuati su microvolumi individuati attraverso valutazioni dell'intensità di epifluorescenza ed osservazioni micro- e nanomorfologiche in microscopia ottica ed elettronica. Tali studi hanno fornito dati significativi sia sugli isotopi stabili del carbonio sia sui composti organici mediante spettroscopia FT-IR e molecolare (GC-MS).

La materia organica estratta dai campioni mostra un basso grado di evoluzione termica, deducibile dagli spettri FT-IR, per la presenza dei picchi nelle tre regioni degli aromatici (Lis *et al.*, 2005): 3000-3100 cm^{-1} (vibrazioni di *stretching* dei gruppi aromatici C-H); 1600 cm^{-1} (vibrazioni di *stretching* degli anelli aromatici C-H); 700-900 cm^{-1} (vibrazioni di *bending* fuori dal piano dei gruppi aromatici C-H). Gli spettri FT-IR mostrano una maturità termica direttamente proporzionale all'altezza dei picchi nella regione degli aromatici, ed inversamente proporzionale all'abbassamento dei picchi dei composti alifatici e carbonilici/carbossilici (Lis *et al.*, 2005). L'assenza dei picchi nelle regioni aromatiche, tra 700-900 cm^{-1} e 3000-3100 cm^{-1} , e il forte assorbimento dei gruppi funzionali alifatici e carbonilici/carbossilici indicano una maturità termica molto bassa per i composti organici.

I segnali della componente microbica in depositi di *seep*, moderni e fossili, possono essere alterati da input alloctoni o dalla biodegradazione (Hinrichs *et al.*, 2000; Peckmann *et al.*, 2002). Inoltre la migrazione secondaria di idrocarburi e la progressiva alterazione dovuta alla maturazione termica possono oscurare i segnali originali (Goedert *et al.*, 2003). La bassa maturità termica dei composti organici dei mound del Devoniano nella regione di Hamar Laghdad può fornire un potente strumento per investigare i biomarker preservati in queste strutture carbonatiche. Ulteriore conferma del livello di maturazione del kerogene è stata fornita dai valori di *A FACTOR* $(2930+2860 \text{ cm}^{-1})/(2930+2860+1630 \text{ cm}^{-1})$ e *C FACTOR* $(1710 \text{ cm}^{-1})/(1710 + 1630 \text{ cm}^{-1})$ (Ganz & Kalkreuth, 1987). Questi fattori, usati in maniera simile ai rapporti delle analisi elementari H/C – O/C o ai parametri della pirolisi Rock-Eval, come l'Indice dell'Idrogeno (HI) e l'Indice dell'Ossigeno (OI), sono utili per quantificare i cambiamenti in abbondanza dei gruppi alifatici e carbonilici/carbossilici. Essi possono essere utilizzati anche per differenziare le sorgenti marine da quelle continentali. La media di questi parametri nei campioni dei Kess-Kess è di 0.71 ± 0.04 per l'*A*

FACTOR è 0.62 ± 0.11 per il *C FACTOR*. Essi indicano un'origine marina dei composti organici e confermano la loro bassa evoluzione termica.

L'assenza delle bande nelle regioni $700-900 \text{ cm}^{-1}$ e $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ permette di escludere che i gruppi funzionali $\nu\text{C}=\text{C}$, registrati a 1600 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , appartengono a composti aromatici. Pertanto è ragionevole attribuire questi gruppi funzionali ad alcheni o acidi grassi insaturi, composti che possono essere sintetizzati da comunità microbiche.

La distribuzione degli acidi carbossilici nei Kess-Kess mound mette in evidenza una sorgente di materia organica autoctona con catene di atomi di Carbonio relativamente corte ($<C_{22}$) e con prevalenza di quelle pari rispetto alle dispari. Questi biomarker possono essere attribuiti a batteri o alghe (Cranwell, 1982).

I batteri sono la maggiore sorgente di acidi grassi iso-, anteiso e ramificati, ma essi possono essere una sorgente significativa anche di acido palmitoleico e cis-vaccenico (18:1) (Volkman *et al.*, 1980, 1998; Fulco, 1983). Il biomarker C18:1 è stato individuato in colture di batteri solfurei purpurei che vivono in ambienti carbonatici e che formano tappeti microbici (Barbé *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1992; Russell *et al.*, 1997).

La distribuzione degli acidi carbossilici nei campioni dei Kess-Kess mound è molto simile a quella registrata nei *methane-seep* microbici recenti (*Black Sea*, Thiel *et al.*, 2001) e fossili (tardo Giurassico e Cretaceo inferiore della California, Birgel *et al.*, 2006). In associazione agli acidi carbossilici, questi autori hanno individuato anche biomarker lipidici impoveriti in ^{13}C come crocetano e pentametilicosano (PMI). Queste biomolecole sono comunemente considerate biomarker diagnostici di consorzi di batteri solforiducenti e archaea metanotrofici che favoriscono la precipitazione carbonatica in condizioni anaerobiche (Elvert *et al.*, 1999, 2000; Thiel *et al.*, 1999, 2001; Hinrichs *et al.*, 2000; Michaelis *et al.*, 2002; Birgel *et al.*, 2006).

Altra peculiarità dei carbonati autigeni prodotti in ambienti di cold seep è il caratteristico segnale isotopico relativo al carbonio 13 derivato dall'ossidazione anaerobica del metano (OAM) ad opera degli archaea metanotrofici. Generalmente il $\delta^{13}\text{C}$ assume valori che variano da negativi a fortemente negativi (da -10 a -80‰ PDB). Il $\delta^{13}\text{C}$ risentendo anche del rapporto isotopico dominante nell'ambiente in cui avviene la precipitazione carbonatica, può essere utilizzato per avere indicazione dell'ambiente deposizionale (Campbell *et al.*, 2002). Il metano, costituente principale dei flussi, può essere essenzialmente di origine termogenica (valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -35‰ e -50‰ PDB) e biogenica (valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -50‰ e -80‰ PDB) (Claypool & Kaplan 1974; Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar 1999; Zhang *et al.*, 2002).

I valori del $\delta^{13}\text{C}$ ricavati dai campioni micritici analizzati, compresa la facies di core, variano da -4‰ a -19‰ PDB e suggeriscono ambienti di formazione dei carbonati di tipo *cold seep* o *hydrothermal vent*. Si tratta pertanto di dati soltanto indicativi che, pur non permettendo attribuzioni definitive, forniscono un primo quadro interpretativo fortemente orientato verso ambienti estremi con presenza di flussi di idrocarburi. Questi dati sono perfettamente compatibili con quelli relativi a micriti della facies di core dell'Holland Mound (Hos 97) (Peckmann *et al.*, 1999).

Un dato che appare significativo è quello relativo alla micrite campionata alla periferia dei Kess-Kess mound in cui valori più positivi di $\delta^{13}\text{C}$, questo segnale indicherebbe una situazione isotopica mista tra micriti influenzate da *vent* carbonatici e le biocostruzioni carbonatiche marine.

In generale i dati isotopici con il loro ampio range di variabilità, seppur ristretto a valori negativi, potrebbero riflettere variazioni nel tempo dei fluidi, soprattutto per ciò che ri-

guarda la percentuale di metano.

I valori del $\delta^{18}\text{O}$, misurati sempre nelle micriti dei Kess-Kess mound, assumono sempre valori negativi (da -2 a -12‰ PDB) e pertanto non sono compatibili con la precipitazione in un ambiente marino normale.

È importante ricordare che i valori del $\delta^{18}\text{O}$ dei carbonati autigeni è una funzione della temperatura, mineralogia e composizione dei fluidi interstiziali e dei successivi processi diagenetici (Stakes *et al.*, 1999). È noto che gli isotopi dell'ossigeno sono labili e con i meccanismi diagenetici (dissoluzione, precipitazione e seppellimento) possono perdere i segnali dell'ambiente di formazione originale dei carbonati (Peckmann & Thiel, 2004). Il $\delta^{18}\text{O}$ originale tende a diminuire rapidamente anche con diagenesi irrilevante e quindi con scarsa interazione acqua/roccia (Given & Lohmann, 1985). I valori di $\delta^{18}\text{O}$ dei *seep* carbonatici fossili sono in ogni caso di difficile interpretazione (Buggish & Krumm, 2005). Nel nostro caso è probabile che i valori registrati siano semplicemente dovuti ad alterazioni diagenetiche, mentre i valori al di sopra di -11‰ potrebbero essere diagnostici di ambienti marini con anomalie positive di temperatura.

I risultati della presente ricerca si possono così riassumere (Fig. 1):

- L'architettura e le geometrie deposizionali dei mud mound, in particolar modo l'elevata inclinazione dei fianchi, è compatibile, in assenza di un *framework* scheletrico, solamente con la cementazione sindeposizionale dell'automicrite, fenomeno indotto da attività metabolica microbica. Questo dato ci ha indotto a indagare sulla presenza di micrite autoctona e di testimonianze di attività batteriche.
- I mud mound Kess-Kess sono costituiti da circa il 70% di micrite di varia origine, il resto è formato da cementi e grani scheletrici, in parti quasi uguali.
- La micrite è costituita da due componenti: una detritica, minoritaria e alloctona, ed una autoctona e maggioritaria. Non è stato possibile valutare quantitativamente la percentuale di automicrite in quanto spesso essa ha subito fenomeni diagenetici aggradanti che hanno anche depauperato il contenuto di materia organica. Questi ultimi fenomeni rendono il riconoscimento dell'automicrite problematico, in quanto il metodo di osservazione in epifluorescenza diventa poco significativo. Ciò nonostante, grazie alle morfologie antigrafitative, è stata verificata la presenza diffusa di automicrite sia nelle facies di mound che di intermound.
- L'automicrite può mostrare due tipi di micro-nanomorfologie antigrafitative: stromatolitica, costituita da lamine subparallele, più o meno convolute, e trombolitica, formata da "grumi" o micro agglomerati di granuli micritici (peloidi). Entrambe le micromorfologie, quando osservate in epifluorescenza, mostrano la presenza di una rilevabile quantità di materia organica intimamente connessa. Un terzo tipo di automicrite, che non mostra evidenze micro-nanomorfologiche, viene definita afanitica ed è individuabile soltanto per la presenza di materia organica dispersa tra i grani.
- Una prima caratterizzazione della materia organica è stata effettuata attraverso la spettroscopia InfraRosso in Trasformata di Fourier (FT-IR). Gli spettri hanno confermato la presenza di materia organica fossile ed hanno indicato una origine marina ed una bassa evoluzione termica per i composti organici.
- La materia organica è caratterizzata dalla presenza di vibrazioni di *stretching* $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ attribuibili alcheni e/o acidi carbossilici insaturi.
- Le analisi in Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa hanno messo in evidenza una

sorgente autoctona degli acidi carbossilici (C_{22}). L'origine di questi composti è attribuibile a batteri e/o archaeobatteri.

- Una distribuzione simile degli acidi grassi è stata registrata in microbialiti depositate in ambienti di *methane-seep*, sia attuali come il Mar Nero sia fossili come quelle giurassiche e cretacee della California.
- Le analisi micro-nanomorfologiche e biogeochimiche hanno messo in evidenza un modello carbonatogenetico basato sull'ossidazione anaerobica del metano. Tale processo è indotto da archaea metanotrofici che proliferavano in ambienti arricchiti in metano grazie a flussi idrotermali.
- Considerato gli "ambienti estremi" in cui si sono sviluppate le attività metaboliche che hanno prodotto le automicriti nei mud mound, lo studio di questi processi può essere di supporto per la ricerca di tracce di vita su altri pianeti.

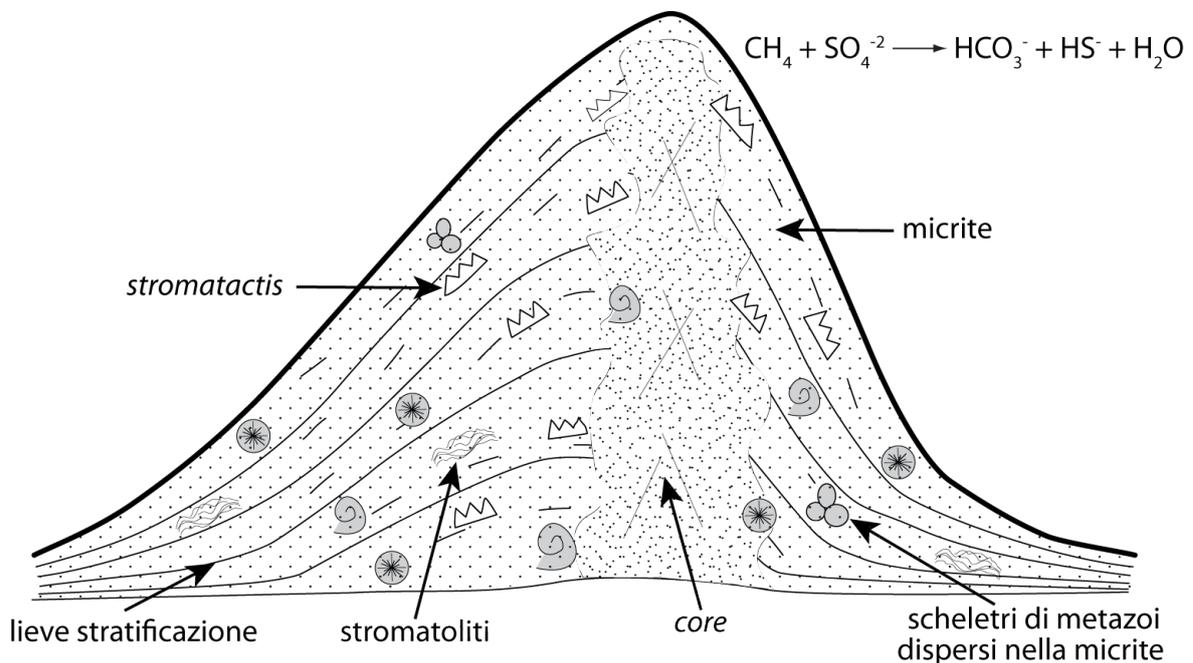


Fig. 1. Ricostruzione schematica dei principali elementi morfologici, composizionali e genetici dei mud mound Kess-Kess.

BIBLIOGRAFIA

- Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J., Stevens C.M. (1988). Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? In: M. Schoell (Guest-Editor), *Origins of Methane in the Earth*. Chem. Geol., 71: 211-222.
- Addadi L. & Weiner S. (1989). Stereochemical and structural relations between macromolecules and crystals in biomineralisation. In: Mann S., Webb J., Williams R.J.P. (Eds.), *Biomineralization*. VCH, Weinheim, pp. 133-156.
- Aitken J.D. (1967). Classification and environmental significance of cryptalgal limestones, limestones and dolomites with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37: 1163-1178.
- Aitken S.A., Collom C.J., Henderson C.M., Johnston P.A. (2002). Stratigraphy, paleoecology, and origin of Lower Devonian (Emsian) carbonate mud buildups, Hamar Laghdad, eastern Anti-Atlas, Morocco, Africa. *Bull. Can. Pet. Geol.*, 50: 217-243.
- Alberti G. (1969). Trilobiten des jüngeren Siluriums sowie des Unter- und Mitteldevons. I. Mit Beiträgen zur Silur-Devon-Stratigraphie einiger Gebiete Marokkos und Oberfrankens. *Abh. Senckenberg. Naturforsch. Ges.*, 520: pp. 692.
- Alberti G. (1980). Neue Daten zur Grenze Unter-/Mittel-Devon, vornehmlich aufgrund der Tentaculiten und Trilobiten im Tafilalt (SE-Marokko). - *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 1980, 581-594.
- Alberti G. (1981a). Trilobiten des jüngeren Siluriums sowie des Unter- und Mitteldevons. III. Mit Beiträgen zur Devon-Biostratigraphie (insbesondere auch Nowakiidae) in N-Afrika, Sardinien, Oberfranken und im Harz. - *Senckenbergiana, leth.*, 62: 1-75.
- Alberti G. (1981b). Scutelluidae (Trilobita) aus dem Unterdevon des Hamar Laghdad (Tafilalt, SE-Marokko) und das Alter der "mud mounds" (Ober-Zlichovium bis tiefstes Dajlum). *Senckenbergiana, leth.*, 62: 193-204.
- Alberti G. (1981c). Beziehungen zwischen "herzynischen" Trilobiten. Faunen aus NW-Marokko und Deutschland (Unter- und Mittel-Devon). - *Natur und Museum*, 111: 362-369.
- Alberti G. (1981d). Daten zur stratigraphischen Verbreitung der Nowakiidae (Dacryconarida) im Devon von NW-Afrika (Marokko, Algerien). - *Senckenbergiana, leth.*, 62: 205-216.
- Alberti G. (1982a). Der Hamar Laghdad (Tafilalt, SE-Marokko), eine bedeutende Fundstätte devonischer Trilobiten. - *Natur und Museum*, 112: 172-187.
- Alberti G. (1982b). Zur Frage einer Emersion der nördlichen NW-Sahara am Ende des Lochkoviums (Unter-Devon). - *Newsletter Strat.*, 1: 8-16.
- Alberti G. (1983a). Trilobiten des jüngeren Siluriums sowie des Unter- und Mittel-Devons. IV. - *Senckenbergiana, leth.*, 64: 1-87.
- Alberti G. (1983b). Unterdevonische Nowakiidae (Dacryconarida) aus dem Rheinischen Schiefergebirge, aus Oberfranken und aus N-Afrika (Algerien, Marokko). - *Senckenbergiana, leth.*, 64: 295-313.
- Albrecht P. & Ourisson G. (1969). Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse (Douala, Cameroun). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 138-142.
- Alem A. & Gendrot C. (1968). Etude sur l'Hamar Laghdad (Tafilalt), Rapport interne du Bureau de recherches et de participation minières, Département Petrole, Maroc.
- Allen G.P., Laurier D., Thouvenin J. (1979). Etude sédimentologique du Delta de la Mahakam. *Notes Mé'm. Comp. Fr. Pétr.* 15.

- Allwood A.C., Walter M.R., Burch I.W., Kamber B.S. (2007). 3.43 billion-year-old stromatolite reef from the Pilbara Craton of Western Australia: ecosystem-scale insights to early life on Earth. *Precambrian Research*, 158: 198–227.
- Allwood A.C., Walter M.R., Kamber B.S., Marshall C.P., Burch I.W. (2006). Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature*, 441: 714–718.
- Aloisi G., Pierre C., Rouchy J.-M., Foucher J.-P., Woodside J. (2000). Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 184: 321–338.
- Amano K. & Kiel S. (2007). Fossil vesicomid bivalves from the North Pacific region. *Veliger*, 49: 270–293.
- Amano K., Jenkins R.G., Kurihara Y., Kiel S. (2008). A new genus for *Vesicomya inflata* Kanie & Nishida, a lucinid shell convergent with that of Vesicomids, from Cretaceous strata of Hokkaido, Japan. *Veliger*, 50: 255–262.
- Aoyama C. & Matsumoto R. (2009). Acoustic surveys of methane plume by quantitative echo sounder in Japan Sea and the estimate of the seeping amount of the methane hydrate bubbles. *Journal of Geography*, 118: 156–174.
- Barbé A., Grimalt J.O., Pueyo J.J., Albaiges J. (1990). Characterization of model evaporitic environments through the study of lipid compounds. *Org. Geochem.*, 16: 815–828.
- Barbieri R., Ori G. G., Cavalazzi B. (2004). A Silurian cold seep ecosystem from the Middle Atlas, Morocco. *Palaios*, 19: 527–542.
- Barghoorn E. S. (1957). Origin of life. *Geological Society of America (Memoir)*, 67: 75–85.
- Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W. (1965). Paleobiology of a Precambrian shale. *Science*, 148: 461–472.
- Barley M.E. (1992). A review of Archaean volcanic-hosted massive sulphide and sulphate mineralisation in Western Australia. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 87: 855–872.
- Basson P.W., Burchard J.E., Hardy J.T., Price A.R.G. (1977). Biotopes of the Western Arabian Gulf. *Marine Life and Environments of Saudi Arabia*. Aramco, Dhahran.
- Bathurst R.G.C. (1959). The cavernous structure of some Mississippian stromatolite reefs in Lancashire, England. *J. Geol.*, 67: 506–521.
- Bathurst R.G.C. (1977). Ordovician Meiklejohn bioherm, Nevada. *Geol. Mag.* 114: 308–311.
- Bathurst R.G.C. (1980). Stromatolite-origin related to submarine cemented crusts in Paleozoic mud mounds. *Geology*, 8: 131–134.
- Bathurst R.G.C. (1982). Genesis of stromatolite cavities between submarine crusts in Paleozoic carbonate mud buildups. *J. Geol. Soc.*, 139: 165–181
- Becker R. T. & House M. R. (1991). Eifelian to Early Givetian goniatites at Boutchrafine and Jbel Amelane, Tafilalt (Anti-Atlas, S. Morocco). *Field meeting of the Subcommittee on Devonian Stratigraphy I.U.G.S., Guidebook*, 28: 59–73.
- Becker R. T. & House M. R. (1994). International Devonian goniatite zonation, Emsian to Givetian, with new records from Morocco. *Cour. Forsch. -Inst. Senckenberg*, 169: 79–135.
- Belka Z. (1995). Devonian mud mounds in North Africa related to submarine hydrothermal venting. In: Kurze M. (Ed.), *Freiberg*, p. 13–14.
- Belka Z. (1997). The origin of the Early Devonian Kess-Kess mud mounds of the eastern Anti-Atlas (Morocco): evidence for submarine venting of methane-rich fluids, in Camoin, G.J., ed., *IAS-ASF-IGCP 380 International Workshop on "Microbial Mediation in Carbonate Diagenesis"*, Chichilianne 22–24/09/97: Association des Sedimentologues Francais, Publication, 26: 5–6.

- Belka Z. (1998). Early Devonian Kess–Kess Carbonate Mud Mounds of the eastern Anti-Atlas (Morocco), and their relation to submarine hydrothermal venting. *J. Sediment. Res.*, 68: 368–377.
- Belka Z., Kaufmann B., Bultynck P. (1997). Conodont-based quantitative biostratigraphy for the Eifelian of the eastern Anti-Atlas, Morocco. *Geol. Soc. America Bull.*, 109: 643–651.
- Belka Z., Kazmierczak M., Kaufmann B. (1997). Tectonic control on the sedimentation, volcanic activity and the growth of mud mounds in the Palaeozoic of the eastern Anti-Atlas, Morocco (abstract), in Feist, R., ed., *First International Conference on North Gondwanan Mid-Palaeozoic Biodynamics (IGCP Project 421)*, Vienna, 17–21 September 1997: Meeting Program and Abstracts, p. 9.
- Bensaid M. (1974). Etude sur des goniatites a la limite du Devonien moyen et superieur du Sud marocain. *Notes et Memoires du Service Geologique du Maroc.*, 264: 81-140.
- Bensaid M., Bultynck P., Sartenaer P., Walliser O.H., Ziegler W., (1985). The Givetian-Frasnian Boundary in pre-Sahara Morocco. *Cour. Forsch.-inst. Senckenberg*, 75: 287-300.
- Berkeley C. (1919). A study of marine bacteria. *Straits of Georgia B.C. Proc. Trans. R. Soc. Can.*, 13: 15–43.
- Bernard B. B., Brooks J. M., Sackett W. M. (1978). Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, 83: 4053-4061.
- Berthelot M. (1866). Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *Annales de Chimie Physique*, 9: 481–483.
- Birgel D., Thiel V., Hinrichs K.-U., Elvert M., Campbell K.A., Reitner J., Farmer J.D. Peckmann J. (2006). Lipid biomarker patterns of methane-seep microbialites from the Mesozoic convergent margin of California. *Org. Geochem.*, 37: 1289–1302.
- Black W.W. (1952). The origin of the supposed tufa bands in Carboniferous reef limestones. *Geol. Mag.*, 89: 195–200.
- Blendinger W. (1994). The carbonate factory of Middle Triassic buildups in the Dolomites, Italy—a quantitative analysis. *Sedimentology*, 41: 1147–1159.
- Blendinger W., Bowlin B., Zijp F.R., Darke G., Ekroll M. (1997). Carbonate buildup flank deposits: an example from the Permian (Barents Sea, northern Norway) challenges classical facies models. *Sediment. Geol.*, 112: 89–103.
- Boehme S.E., Blair N.E., Chanton J.P., Martens C.S. (1996). A mass balance of ^{13}C and ^{12}C in an organic-rich methane-producing marine sediment. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60: 3835-3848.
- Boetius A. & Suess E. (2004). Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. *Chemical Geology*, 205: 291-310.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B. B., Witte U., Pfannkuche O. (2000). A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407: 623–626.
- Bohrmann G., Greinert J., Suess E., Torres M. (1998). Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology* 26: 647-650.
- Bohrmann G., Ivanov M., Foucher J.P., Spiess V., Bialas J., Greinert J., Weinrebe W., Abegg F., Aloisi G., Artemov G. (2004). Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: New data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes. *Geo-Marine Letters* 23: 239–249.
- Bond G. (1950). The Lower Carboniferous reef limestones of northern England. *J. Geol.*, 58: 313–329.

- Bonhomme M. & Hassenforder B. (1985). Le mé'tamorphisme hercynien dans les formations tardi- et post-panafricaines de l'Anti-Atlas occidental (Maroc). *Données isotopiques Rb/Sr et K-Ar des fractions fines: Science Géologique Bulletin*, 38: 175–183.
- Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W. (1999). Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Mar. Geol.*, 159: 131–154.
- Bosellini, 1991. Introduzione allo studio delle rocce carbonatiche, UTET pp. 328.
- Bosence D.W.J. (1989). Surface sublittoral sediments of Florida Bay. *Bull. Mar. Sci.*, 44: 434–453.
- Bosence D.W.J. (1990). Biodepositional mud mounds of Florida Bay. 13th Intern. Sedim. Congress, Nottingham. Abstracts of papers, 55–56.
- Bosence D.W.J. (1995). Anatomy of a Recent biodepositional mudmound, Florida Bay, USA. In Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.), *Carbonate Mud- Mounds, Their Origin and Evolution. Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.*, 23: 475–493.
- Bosence D.W.J. & Bridges P.H. (1995). A review of the origin and evolution of carbonate mud-mounds. In Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.), *Carbonate Mud-Mounds, Their Origin and Evolution. Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.*, 23: 3–9.
- Bosence D.W.J., Rowlands R.J., Quine M.L. (1985). Sedimentology and budget of a Recent carbonate mound, Florida Keys. *Sedimentology*, 32: 317–343.
- Botz R., Wehner H., Schmidt M., Worthington T.J., Stoffers P. (2002). Thermogenic Hydrocarbons from the offshore Calypso hydrothermal field, Bay of Plenty, New Zealand. *Chemical Geology*, 186: 235–248.
- Bourque P.A. & Boulvain F. (1993). A model for the origin and petrogenesis of the red stromatolitic limestone of Paleozoic carbonate mounds. *J. Sediment. Petrol.*, 63: 607–619.
- Bourque P.A. & Gignac H. (1983). Sponge-constructed stromatolitic mud mounds, Silurian of Gaspé, Québec. *J. Sediment. Petrol.*, 53: 521–532.
- Bourque P.A., Amyot G., Desrochers A., Gignac H., Gosselin C., Lachambre G., Laliberté J. Y., (1986). Devonian reef and carbonate complexes of the Gaspé Basin, Quebec, a summary. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 34: 452–489.
- Brachert T.C. (1986). Geologische Karte des Hamar Laghdad (Tafilalt, SE-Marokko) [unpublished MSc thesis]: University of Erlangen, p. 162.
- Brachert T.C., Buggisch W., Flügel E., Hüssner H.M., Joachimski M.M., Tourneur F., Walliser O.H. (1992). Controls of mud mound formation—the Early Devonian kess-kess carbonates of the Hamar Laghdad, Anti-Atlas, Morocco. *Geol. Rundsch.*, 81: 15–44.
- Braga J.C., Martin J.M., Riding R. (1995). Controls on microbial dome fabric development along a carbonate–siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *Palaios*, 10: 347–361.
- Brassel S.C., Wardroper A.M.K., Thompson I.D., Maxwell J.R. & Eglinton G. (1981). Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, 290: 693–6.
- Brassel S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., Pflaumann U., Sarnthein M. (1986). Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 320: 129–133.
- Bridges P.H. & Chapman A.J. (1988). The anatomy of a deepwater mud mound complex to the southwest of the Dinantian platform in Derbyshire, UK. *Sedimentology*, 35: 139–162.
- Brocks J. J. & Schaeffer P. (2008). Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1,640 Ma Barney Creek

- formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1396–1414.
- Brocks J. J., Buick R., Logan G. A., Summons R. E. (2003). Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78–2.45 billion year old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4289–4319.
- Brocks J.J. & Grice K. (2011). Biomarkers (molecular fossils). In: *Encyclopedia of Geobiology* edited by J. Reitner & V. Thiel, *Encyclopedia of Earth Science Series*, Springer, Heidelberg, pp. 147–167.
- Buczynski C. & Chafetz H.S. (1991). Habit of bacterially induced precipitates of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy. *J. Sediment. Petrol.*, 61: 226–233.
- Buggisch W. & Krumm S. (2005). Paleozoic cold seep carbonates from Europe and North Africa—an integrated isotopic and geochemical approach. *Facies*, 51: 566–583.
- Buick R., Dunlop J.S.R., Groves D.I. (1981). Stromatolite recognition in ancient rocks: an appraisal of irregular laminated structures in an early Archaean chert–barite unit from North Pole, Western Australia. *Alcheringa*, 5: 161–181.
- Bultynck P. (1985). Lower Devonian (Emsian)- Middle Devonian (Eifelian and lowermost Givetian) conodont successions from the Maïder and the Tafilalt, southern Morocco. *Cour. Forsch.-inst. Senckenberg*, 75: 261–286.
- Bultynck P. (1987). Pelagic and neritic conodont successions from the Givetian of PreSahara Morocco and the Ardennes. *Bull. Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Sciences de la Terre*, 57: 149–181.
- Bultynck P. (1989). Conodonts from a potential Eifelian-Givetian Global Boundary Stratotype at Jbel Oudriss, Southern Maïder, Morocco. *Bull. Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Sciences de la Terre*, 59: 95–103.
- Bultynck P. & Hollard H. (1980). Distribution comparee de conodontes et goniatites devoniennes des plaines du Dra, du Maïder et du Tafilalt (Maroc). *Aardkundige Mededelingen*, 1: 73.
- Bultynck P. & Jacobs L. (1981). Conodontes et sedimentologie des couches de passage du Givetien au Frasnien dans le Tafilalt et dans le Maïder (Maroc presaharien). *Bull. Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Sciences de la Terre*, 53: 1–34.
- Burlingame A. L., Haug P., Belsky T., Calvin M. (1965). occurrence of biogenic steranes and pentacyclic triterpanes in an Eocene shale and in an early Precambrian shale (2.7 x 10⁹ years). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 54: 406.
- Burne R.V. & Moore L.S. (1987). Microbialites: Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities. *Research Reports*, 2: 241–254.
- Callot G., Guyon A., Mousain D. (1985). Inter-relations entre aiguilles de calcite et hyphes mycéliens. *Agronomie*, 5: 209–216.
- Camoin G. & Maurin A.-F. (1988). Roles of micro-organisms (bacteria, cyanobacteria) in the formation of mud mounds: examples from the Turonian strata of Jebels Bireno and Mrhila (Tunisia). *Compte Rendu des Académie des Sciences de Paris, Série II*, 307: 401–407.
- Campbell K. A. (2006). Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 232: 362–407.
- Campbell K. A. & Bottjer D. J. (1995). Brachiopods and chemosymbiotic bivalves in Phanerozoic hydrothermal vent and cold seep environments. *Geology*, 23, 321–324.
- Campbell K. A., Peterson D. E., Alfaro A. C. (2008). Two new species of *Retiskenea* (Gastro-

- poda: Neomphalidae) from Lower Cretaceous hydrocarbon seep carbonates of northern California. *Journal of Paleontology*, 82: 140–153.
- Campbell K.A., Farmer J.D., Des Marais D. (2002). Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California; carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments. *Geofluids*, 2: 63–94.
- Castanier S. (1984). Étude de l'évolution quantitative et qualitative des populations bactérienne précipitant le carbonate dans différents cas artificiels de confinement réalisés à partir d'eau et de sédiment lagunaires méditerranéens. Thèse, Univ. Aix-Marseille II, Marseille.
- Castanier S. (1987). Microbiogéologie: processus et modalités de la carbonatogenèse bactérienne. Thèse Doct. ès Sci., Univ. Nantes.
- Castanier S., Bernet-Rollande M.C., Maurin A., Perthuisot J.P. (1993). Effects of microbial activity on the hydrochemistry and sedimentology of Lake Logipi, Kenya. *Hydrobiologia*, 267: 99–112.
- Castanier S., Le Métayer-Levre G., Perthuisot J. P. (1999). Ca-carbonates precipitation and limestone genesis — the microbiogeologist point of view. *Sedimentary Geology*, 126: 9–23.
- Castanier S., Le Métayer-Levre G., Perthuisot J.P. (1997). La carbonatogenèse bactérienne. In Causse, F., Gasse, F. (ed.), *Hydrologie et géochimie isotopique*. ORSTOM, Paris, 197–218.
- Castanier S., Maurin A., Perthuisot J.P. (1988). Les Cugnites: carbonates amorphes de Ca et Mg, précurseurs possibles de la dolomite. *C. R. Acad. Sci.*, 306: 1231–1235.
- Castanier S., Maurin A., Perthuisot J.P. (1989). Production microbienne expérimentale de corpuscules carbonatés sphéroïdaux à structure fibro-radiale. Réflexions sur la définition des oïdes. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5: 589–595.
- Chafetz H.S. (1986). Marine peloids: a product of bacterially induced precipitation of calcite. *J. Sediment. Petrol.*, 56: 812–817.
- Chafetz H.S. & Folk R.L. (1984). Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *J. Sediment. Petrol.*, 54: 289–316.
- Choubert F., Clariond L., Hindermayer J. (1952). Anti-Atlas central et oriental. XIX Congo Geol. Internat., Alger, Livret-guide, Excursion C 36, Ser. Maroc, no. 100: 77-194.
- Choubert G. (1948). Sur la géologie des plaines de Dra et le Tazout. *Comptes Rendus sommaires de la Société Géologique de France.*, 5: 99-101.
- Choubert G. (1952). Histoire géologique du domaine de l'Anti-Atlas. In *Géologie du Maroc*, Fasc. 1, Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc, no. 100., Rabat.
- Clariond L. (1934). La série Paleozoïque des territoires du Tafilalet (Maroc). *Comptes Rendus, Académie des Sciences de Paris.*, 198: 2270-2272.
- Clariond L. (1935). Étude stratigraphique sur les terrains du sud marocain. La série Primaire du Saghro, du Mardar et du Tafilalet. *Publ. Ass. Et. géol. Méditerran. occid.*, 5: 12.
- Clariond L. & Hindermayer J. (1952). Anti-Atlas Central et Oriental. Excursion C 36, Livret Guide 1^{er} Congr. géol. int., Alger, ser. Maroc. No. 11, Rabat.
- Claypool G.E. & Kaplan I.R. (1974). The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Kaplan, I.R. (Ed.), *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum, New York, pp. 99–139.
- Copper P. (1974). Structure and development of early Paleozoic reefs. *Proc. 2nd Intern. Coral Reef Symp. Brisbane*, 1: 365–386.
- Corliss J.B., Bainbridge A., Ballard R.D., Crane K., Dymond J., Edmond J.M., Gordon L.I., Gre-

- en K., Van Andel T.H., Von Herzen R.P., Williams D. (1979). Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, 203: 1073-1083.
- COSOD II (1987). Report of the Second Conference on Scientific Ocean Drilling. European Science Foundation, Strasbourg, France, 142 pp.
- Cotter E. (1965). Waulsortian-type carbonate banks in the Mississippian Lodgepole Formation of central Montana. *J. Geol.*, 73: 881–888.
- Cranwell P.A. (1982). Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Prog. Lip. Res.*, 21: 271–308.
- Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. (1987). Lipids of aquatic organism as potential contributors to lacustrine sediments. II. *Organic Geochemistry*, 11: 513-27.
- de Dorlodot H. (1911). Véritable nature des prétendus stromatoporiens du Waulsortien. *Bull. Soc. Belg. Geol.*, 25: 119–155.
- De Leeuw J.W. & Largeau C. (1993). A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. In Engel, M. H., and Macko, S. A. (ed.), *Organic Geochemistry, Principles and Applications*. New York: Plenum Press, pp. 23–72.
- DeLong E.F. (2000). Microbiology: Resolving a methane mystery. *Nature*, 407: 577-579.
- Derenne, S., Le Berre, F., Largeau, C., Hatcher, P. G., Connan, J., and Raynaud, J. F., 1992. Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry*, 19, 345–350.
- Des Marais D.J. (1995). The biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In: Jones (Ed.), *Advanced in Microbial Ecology*. Plenum, New York, pp. 251–274.
- DesMarais D.J. (2000). When did photosynthesis emerge on Earth? *Science*, 289: 1703–1705.
- Destombes J. & Hollard H. (1986). In: Fetah, S.E.M., Bensaid, M.M., Dahmani, M.M. (Eds.), *Carte Géologique du Maroc–Tafilalt –Taouz (1/200,000)*, Notes Mem. Serv. Géol. (Morocco), 244.
- Díaz-del-Río V., Somoza L., Martínez-Frías J., Mata M.P., Delgado A., Hernández-Molina F.J., Lunar R., Martín-Rubí J.A., Maestro A., Fernández-Puga M.C., León R., Llave E., Medialdea T., Vázquez J.T. (2003). Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cádiz. *Mar. Geol.*, 195: 177–200.
- Dravis J.J. & Yurewicz D.A. (1985). Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy. *J. of Sed. Petr.*, 55: 795-804.
- Drew G.H. (1910a). The action of some denitrifying bacteria in tropical and temperate seas, and the bacterial precipitation of calcium carbonate in the sea. *J. Mar. Biol. Assoc.*, 9: 142–155.
- Drew G.H. (1910b). On the precipitation of calcium carbonate in the sea by marine bacteria, and on the action of denitrifying bacteria in tropical and temperate seas. *J. Mar. Biol. Assoc.*, 9: 479–523.
- Dupont E. (1981). Sur l'origine des calcaires Dévoniens la Belgique. *Bull. Acad. R. Sci. Belg.*, 2: 264–280.
- Dupont E. (1983). Sur les origines du Calcaire Carbonifère de la Belgique. *Bull. Acad. R. Sci.*, 5: 211 –229.
- Dupont H. (1969). Contribution à l'étude des facies du Waulsortien de Waulsort. *Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain*, 24: 93–164.
- Dupraz C. (1999). Paleontologie, paleoecologie et evolution des facies récifaux de l'Oxfor-

- dien Moyen-Supérieur (Jura Suisse et Français). *GeoFocus*, 2: 1–241.
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96: 141–162.
- Durand B. (2003). A history of organic geochemistry. *Oil & Gas Science and Technology*, 58: 203–231.
- Dzulynski S. (1955). On the geological form of the porphyry in the vicinity of Zalas: *Instytut Geologiczny, Biuletyn*, 97: 9–38.
- Earp J.R., Magraw D., Poole E.G., Land D.H., Whiteman A.J. (1961). Geology of the country around Clitheroe and Nelson. *Mem. Geol. Surv. U.K.*, HMSO, London, pp. 346.
- Eglinton G. & Calvin M. (1967). Chemical fossils. *Scientific American*, 216: 32–43.
- Eglinton G., Scott P. M., Belsky T., Burlingame A. L., Calvin M. (1964). Hydrocarbons of a biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, 145, 263–264.
- Eglinton T.I. (1994). Carbon isotopic evidence for the origin of macromolecular aliphatic structures in Kerogen. *Organic Geochemistry*, 21: 721–35.
- Eglinton T.I. & Repeta D.J. (2004). Organic matter in the contemporary ocean. In Schlesinger, W. H. (ed.), *Treatise on Geochemistry*, 6: 145–180.
- Elloy R. (1972). Réflexions sur quelques environnements récifaux du Paldozoïque. - *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, 6: 1–105.
- Elvert, M., Hopmans, E. C., Treude, T., Boetius, A., and Suess, E., 2005. Spatial variations of methanotrophic consortia at cold methane seeps: implications from a high-resolution molecular and isotopic approach. *Geobiology*, 3, 195–206.
- Elvert, M., Suess, E., Greinert, J., Whiticar, M.J., 2000. Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Organic Geochemistry* 31, 1175–1187.
- Elvert, M., Suess, E., Whiticar, M.J., 1999. Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C- isotopes from saturated and unsaturated C20 and C25 irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften* 86, 295–300.
- Embry A.F. & Klovan J.E. (1971). A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, N.W.T. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 19: 730–781.
- Emig W.H. (1917). Travertine deposits of Oklahoma. *Okla. Geol. Surv. Bull.*, 29.
- Epistalie J., Deroo G., Marquis F. (1985a). La pyrolyse rock éval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 40: 563–579.
- Epistalie J., Deroo G., Marquis F. (1985b). La pyrolyse rock éval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 40: 755–784.
- Espitalié J., Madec M., Tissot B., Leplat P. (1977). Source rock characterization method for petroleum exploration. *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, Maggio 2-5, 1977, Houston, TX, 439–444.
- Fagerstrom J.A. (1987). *The Evolution of Reef Communities*. Wiley, New York, pp. 600.
- Fagerstrom J.A. (1988). A structural model for reef communities. *Palaios*, 3: 217–220.
- Fagerstrom J.A. (1991). Reef-building guilds and a checklist for determining guild membership. *Coral Reefs*, 10: 47– 52.
- Fagerstrom J.A. & Weidlich O. (1999). Strengths and weaknesses of the Reef Guild concept and quantitative data: application to the upper Capitan massive community (Permian), Guadalupe Mountains, New Mexico Texas. *Facies*, 40: 131–156.
- Farmer J.D. (2000). Hydrothermal systems: doorways to early biosphere evolution. *GSA Today*, 10: 1–10.

- Fernández-Puga M.C., Vázquez J.T., Somoza L., Díaz del Río V., Medialdea T., Mata M.P., León R. (2007). Gas-related morphologies and diapirism in the Gulf of Cádiz. *Geo- Mar. Lett.*, 27: 213–221.
- Fetah M. (1986). Carte Géologique du Maroc (Tafilalt-Taouz). *Serv. Géol. Maroc, Notes et Mém.*, 244.
- Fetah M., Bensaid M., Dahmani M. (1988). Carte Géologique du Maroc, Todrha-Ma'der. – *Serv. Géol. Maroc, Notes et Mém.*, 243.
- Flajs G. & Hüssner H. (1993). A microbial model for the Lower Devonian Stromatactis mud mounds of the Montagne Noire (France). *Facies*, 29: 179-194.
- Floodgate G.D., Judd A.G. (1992). The origins of shallow gas. *Cont. Shelf Res.* 12, 1145-1156.
- Flügel E., 1989. "Algen/Zement"-Riffe. *Arch. Lagerstaettenforsch. Geol. Bundesanst.-A. Festband O.M. Friedrich* 10: 125–131.
- Flügel E., Sadati M., Wurm D. (1981). Ecologic vs. stratigraphic reefs – algal crusts and cement in Upper Triassic and Lower Permian reefs. *Intern. Symp. Triassic Reefs, Erlangen, Abstract*, 26–30.
- Franke R.B., Bazylnski D.A. (2003). Biologically induced mineralization by bacteria. In: Dove, P.M., Weiner, S., De Yoreo, J.J. (Eds.), *Biomineralization*. Mineralogical Society of America, *Review in Mineralogy and Geochemistry*, 54: 95–114.
- Friedman G.M. (1972). Significance of Red Sea in problem of evaporites and basal limestones. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 56: 1072-1086.
- Friedman G.M. & Krumbein W.E. (Eds.) (1985). *Hypersaline Ecosystems. The Gavish Sabkha. Ecological Studies*, 53: pp. 484.
- Fujikura K., Kojima S., Tamaki K., Maki Y., Hunt J., Okutani T. (1999). The deepest chemosynthesis-based community yet discovered from the hadal zone, 7326 m deep, in the Japan Trench. *Marine Ecology Progress Series*, 190: 17–26.
- Fulco A. J. (1983). Fatty acid metabolism in bacteria. *Progress in Lipid Research*, 22: 133–160.
- Gaillard C., Rio M., Rolin Y., Roux M. (1992). Fossil chemosynthetic communities related to vents or seeps in sedimentary basin: the pseudobioherms of southeastern France compared to other world examples. *Palaios*, 7: 451-465.
- Ganz H. & Kalkreuth W. (1987). Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. *Fuel*, 66: 708–711.
- Gay A., Lopez M., Ondreas H., Charlou J.L., Sermondadaz G., Cochonat P. (2006). Seafloor facies related to upward methane flux within a Giant Pockmark of the Lower Congo Basin. *Marine Geology*, 226: 81–95.
- Gelin F., De Leeuw J.W., Sinninghe Damstè J.S. (1994). The similarity of chemical structures of soluble aliphatic polyaldehyde and insoluble algaenan in the green microalga *Botryococcus braunii* race A as revealed by analytical pyrolysis. *Org. Geochem.*, 21: 423-35.
- Gendrot C. (1973). Environments du Devonian récifal du Maroc. *Notes Sev. géol. Maroc*, 34: 55-86.
- Ginsburg R.N., Shinn E.A., Schroeder J.H. (1967). Submarine cementation and internal sedimentation within Bermuda reefs. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 115: 78–79.
- Given R.K. & Lohmann K.C (1985). Derivation of the original isotopic composition of Permian marine cements: *Journal of Sedimentary Petrology*, 55: 430–439.
- Gnoli M., Jaanusson V., Leone F., Serpagli E. (1981). A Lower Devonian stromatactis – bearing carbonate mound from southern Sardinia, <<N. Jb. Geol. Palaont. Mh.>> 6: 339-

- Goedert J.L., Thiel V., Schmale O., Rau W.W., Michaelis W., Peckmann J. (2003). The Late Eocene "Whiskey Creek" methane-seep deposit (western Washington State). Part I: geology, palaeontology, and molecular geobiology. *Facies* 48: 223–240.
- Greenfield L.J. (1963). Metabolism and concentration of calcium and magnesium and precipitation of calcium carbonate by marine bacterium. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 109: 25-45.
- Grimalt J. O., de Wit R., Teixidor P., Albaiges J. (1992). Lipid biogeochemistry of Phormidium and Microcoleus mats. *Org. Geochem.*, 26: 509–530.
- Grotzinger J.P. & Knoll, A.H. (1999). Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dipsticks? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27: 313–358.
- Guido A. (2006). Il Calcare di Base e la materia organica associata : un approccio multidisciplinare per la caratterizzazione dei sedimenti precursori della Crisi di Salinità Messiniana. Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra XIX ciclo, Università della Calabria – Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali.
- Hallum S. J., Putnam, N., Prestion C. M., Detter J. C., Rockhsar D., Richardson P. M., DeLong E. F. (2004). Reverse methanogenesis: testing the hypothesis with environmental genomics. *Science*, 305: 1457–1462.
- Hanson R.S. & Hanson T.E. (1996). Methanotrophic bacteria. *Microbiological reviews*, 60: 439–471.
- Heckel P.H. (1972). Possible inorganic origin for stromatactis in calcilutite mounds in the Tully Limestone, Devonian of New York. *J. Sediment. Petrol.*, 42: 7– 18.
- Heckel P.H. (1974). Carbonate buildups in the geologic record: a review. In Laporte, L.F. (ed.). *Reefs in Time and Space* 18.
- Hedges J. I., Keil R. G., Benner R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27: 195–212.
- Hikida Y., Suzuki S., Togo Y., Ijiri A. (2003). An exceptionally well-preserved fossil seep community from the Cretaceous Yezo Group in the Nakagawa area, Hokkaido. *Paleontological Research*, 7: 329–342.
- Hinrichs K. U., Hayes J. M., Sylva S. P., Brewer P. G., DeLong E. F. (1999). Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398: 802–805.
- Hinrichs K.-U. & Boetius A. (2002). The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. In: Wefer, G., Billet, D., Hebbeln, D., Jørgensen, B.B., Schlüter, M., Weering, T.v. (Eds.), *Ocean Margin Systems*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 457–477.
- Hinrichs K.-U., Summons R.E., Orphan V., Sylva S.P., Hayes J.M. (2000). Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments. *Organic Geochemistry* 31: 1685–1701.
- Hoehler T.M., Bebout B.M., Des Marais D.J. (2001). The role of microbial mats in the production of reduced gases on the early Earth. *Nature*, 412: 324–327
- Hoering T. C. (1965). The extractable organic matter in Precambrian rocks and the problem of contamination. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 64: 215–218.
- Hofling R. (1997). Eine erweiterte Riff-Typologie und ihre Anwendung auf kretazische Biostrukturen. *Bayer. Akad. Wiss., Math.-Naturwiss. Kl., Abh.* 169: 127 pp.
- Hofmann H.J. (1976). Environmental diversity of Precambrian stromatolites. In: Walter, M.R. (Ed.), *Stromatolites*. Elsevier, New York, pp. 599–612.
- Hofmann H.J., Grey A.H., Hickman A.H., Thorpe R.I. (1999). Origin of 3.45 Ga coniform stro-

- matolites in Warrawoona Group, Western Australia. *Geological Society of America Bulletin*, 111: 1256–1262.
- Holland H.D. (1994). Early Proterozoic atmospheric change. In: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*. Nobel Symposium. Columbia University Press, New York, 84: 237–244.
- Hollard H. (1963). Un tableau stratigraphique du Devonien du Sud de l'Anti-Atlas. *Notes Servo Geol. Maroc*, 172: 105-109.
- Hollard H. (1965). Precisions sur la stratigraphie et la repartition de quelques especes importantes du Silurien superieur et de l'Eodevonien du Maroc presaharien. *Notes et Memoires Service Geologique du Maroc*, 183: 23-32.
- Hollard H. (1967). Le Devonien du Maroc et du Sahara nord-Occidental. In *Symp. Devonian Syst.*, Calgary, 1967, Alberta. *Canadian Soc. Petr. Geol.*, 1: 203-244.
- Hollard H. (1968). Le Dévonien du Maroc et du Sahara nord-occidental. - In: *Symp. Devonian Syst.*, Calgary 1967, Alberta *Soc. Petrol. Geol.*, 1: 203-244.
- Hollard H. (1974). Recherches sur la stratigraphie des formations du Devonien moyen, de l'Emsien superieur au Frasnien, dans le Sud du Tafilalt et dans le Malder (AntiAtlas oriental). *Notes Mem. Servo Geol. Maroc*, 264: 7-68.
- Hollard H. (1977). Le do maine de l'Anti-Atlas au Maroc. The Anti-Atlas area in The silurian-devonian Boundary. *IUGS Series A*, 5: 168-194.
- Hollard H. (1981). Principaux Caracteres des formations devoniennes de l'Anti-Atlas. *Notes et Memoires du Service Geologique du Maroc*, 308: 15-21.
- Hopkins J.C. & Aitken S.A. (1993). Porosity developpement in Devonian carbonates, Tafilalt Basin. Office Nationale de Recherches et d'Explorations Pétrolières du Maroc (ONAREP), Internal Report.
- Hovland M. (1990). Do carbonate reefs form due to fluid seeps? *Terra Nova* 2: 8–18.
- Hunt J.M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman.
- Hüssner H.M. (1985). Jurassische Karbonate des westlichen Hohen Atlas (Marokko): Mikrofaziesanalyse und platten tektonischer Rahmen. *Facies*, 2: 141-218.
- Hyacinthe C., Bonneville S., Van Cappellen P. (2008). Effect of sorbed Fe(II) on the reduction kinetics of 6-line ferrihydrite and amorphous ferric phosphate by *Shewanella putrefaciens*. *Geomicrobiology Journal*, 25: 181–192.
- Irwin H., Curtis C., Coleman M. (1977). Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediment. *Nature*, 269: 209–213.
- Jackson M.D. & Pollard D.D. (1990). Flexure and faulting of sedimentary host rocks during growth of igneous domes, Henry Mountains, Utah: *Journal of Structural Geology*, 12: 185–206.
- James N.P. (1978). Facies models 10. *Reefs Geosci. Can.*, 5: 16–26.
- James N.P. (1983). Reef environment. In Scholle, P.A., Bebout, D.G., Moore, C.H. (ed.). *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.*, 33: 346–440.
- James N.P. & Bourque P.A. (1992). Reefs and mounds. In: Walker, R.G., James, N.P. (Eds.), *Facies Models, Response to Sea Level Change*. *Geol. Assoc. Can., Geotext.*, 1: 323–347.
- James N.P. & Macintyre I.G. (1985). Carbonate depositional environments: part 1. Reefs. *Colo. Sch. Mines*, 3: pp. 70.
- Jenkins R. G. (2011). Cold seeps. In: *Encyclopedia of Geobiology* edited by J. Reitner and V. Thiel, *Encyclopedia of Earth Science Series*, Springer, Heidelberg, pp. 147–167.
- Jenkins R. G., Kaim A., Hikida Y., Tanabe K. (2007). Methane-flux-dependent lateral faunal changes in a Late Cretaceous chemosymbiotic assemblage from the Nakagawa area of Hokkaido, Japan. *Geobiology*, 5: 127–139.

- Jiang G., Kennedy M. J., Christie-Blick N. (2003). Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature*, 426: 822–826.
- Joachimski M. (1986). Geologische Kartierung des Hamar Laghdad, W-Teil (Tafilalt, SE-Marokko) [unpublished MSc thesis]: University of Erlangen, 121 p.
- Joachimski M.M., Buggish W., Mounji D., Bourque P.A., Savard M.M. (1999). Hydrothermal origin of Devonian conical mounds (kess- kess) of Hamar Laghdad Ridge, Anti- Atlas, Marocco: comment and reply. *Geology*, 27: 863-864.
- Jørgensen B.B. (1982). Mineralization of organic matter in the sea bed – the role of sulphate reduction. *Nature*, 296: 643–645.
- Judd A.G. (2003). The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Marine Letters*, 23: 147-154.
- Judd A.G. & Hovland M. (2007). *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Cambridge University Press, Cambridge 475 pp.
- Kaim A., Bitner M. A., Jenkins R. G., Hikida, Y. (2010). A monospecific assemblage of terebratulide brachiopods in the Upper Cretaceous seep deposits of Omagari, Hokkaido, Japan. *Acta Palaeontologica Polonica*, 55: 73–84.
- Kaim A., Jenkins R. G., Hikida Y. (2009). Gastropods from Late Cretaceous Omagari and Yasukawa hydrocarbon seep deposits in the Nakagawa area, Hokkaido, Japan. *Acta Palaeontologica Polonica*, 54: 463–490.
- Kaim A., Jenkins R. G., Waren A. (2008). Provannid and provannid-like gastropods from the Late Cretaceous cold seeps of Hokkaido (Japan) and the fossil record of the Provannidae (Gastropoda: Abysochrysoidea). *Zoological Journal of the Linnean Society*, 154: 421–436.
- Kasten S. & Jørgensen B.B. (2000). Sulfate reduction in marine sediments, pp. 263-281. In H. D. Schulz and M. Zabel (eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin.
- Kasting J.K. (1991). Box models for the evolution of atmospheric oxygen: an update. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 97: 125–131.
- Kasting J.K. & Howard M.T. (2006). Atmospheric composition and climate on the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 361: 1733–1742.
- Kauffman E.G. & Fagerstrom J.A. (1993). The Phanerozoic evolution of reef diversity. In: Ricklefs R. E., Schluter D. (ed.). *Species Diversity in Ecological Communities*. Univ. of Chicago Press, Chicago, 315–329.
- Kaufmann B. (1996). Facies, Stratigraphy and Diagenesis of Middle Devonian reef and mud-mounds in the Mader (eastern Anti-Atlas, Morocco). *Tesi di dottorato di ricerca, Università di Tubingen*, 70 p.
- Kaufmann B. (1997). Diagenesis of Middle Devonian carbonate mounds of the Mader Basin (eastern Anti-Atlas, Morocco). *Jour. Sed. Research.*, 67: 945-956.
- Kaufmann, B., 1998, Facies, Stratigraphy and Diagenesis of Middle Devonian reef and mud-mounds in the Mader (eastern Anti-Atlas, Morocco). *Acta Geologica Polonica*, 48: 43-106.
- Kellerman K.F. (1915). Relation of bacteria to deposition of calcium carbonate. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 26: 58.
- Kellerman K.F. & Smith N.R. (1914). Bacterial precipitation of calcium carbonate. *J. Wash. Acad. Sci.*, 4: 400–402.
- Kennard J. M. & James N. P. (1986). Thrombolites and stromatolites: two distinct types of microbial structures. *Palaios*, 1: 492–503.
- Keupp H., Jenisch A., Herrmann R., Neuweiler F., Reitner J. (1993). Microbial carbonate

- crusts – a key to the environmental analysis of fossil spongiolites? *Facies*, 29: 41–54.
- Kiel S. (2006). New records and species of molluscs from Tertiary cold-seep carbonates in Washington State, USA. *Journal of Paleontology*, 80: 121–137.
- Kiel S. & Little C.T.S. (2006). Cold-seep mollusks are older than the general marine mollusk fauna. *Science*, 313: 1429–1431.
- Kiel S. & Peckmann J. (2008). Paleoecology and evolutionary significance of an Early Cretaceous *Peregrinella*-dominated hydrocarbon-seep deposit on the Crimean Peninsula. *Palaios*, 23: 751.
- Kiel S., Amano K., Jenkins R. G. (2008). Bivalves from Cretaceous cold seep deposits on Hokkaido, Japan. *Acta Palaeontologica Polonica*, 53: 525–537.
- Kiessling W., Flügel E., Golonka J. (1999). Paleoreef maps: evaluation of a comprehensive database on Phanerozoic reefs. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 83: 1552–1587.
- Kirkby K.C. & Hunt D. (1996). Episodic growth of a Waulsortian buildup: the Lower Carboniferous Muleshoe Mound, Sacramento Mountains, New Mexico, U.S.A. In Strogon P., Somerville I.D., Jones G.L.I. (ed.). *Recent Advances in Lower Carboniferous Geology*. Geol. Soc. London Spec. Publ., 107: 97– 110.
- Klenk H.P., Clayton R.A., Tomb J.F., White O., Nelson K.E., Ketchum K.A., Dodson R.J., Gwinn M., Hickey E.K., Peterson J.D., Richardson D.L., Kerlavage A.R., Graham D.E., Kyripides N.C., Fleischmann R.D., Quackenbush J., Lee N.H., Sutton G.G., Gill S., Kirkness E.F., Dougherty B.A., McKenney K., Adams M.D., Loftus B., Peterson S., Reich C.I., McNeil L.K., Badger J.H., Glodek A., Zhou L., Overbeek R., Gocayne J.D., Weidman J.F., McDonald L., Utterback T., Cotton M.D., Spriggs T., Artiach P., Kaine B.P., Sykes S.M., Sadow P.W., D'Andrea K.P., Bowman C., Fujii C., Garland S.A., Mason T.M., Olsen G.J., Fraser C.M., Smith H.O., Woese C.R., Venter J.C. (1997). The complete genome sequence of the hyperthermophilic, sulphate-reducing archaeon *Archaeoglobus fulgidus*. *Nature*, 390: 364–370.
- Kotelnikova S. (2002). Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. *Earth-Science Reviews*, 58: 367–395.
- Krüger M., Treude T., Wolters H., Nauhaus K., Boetius A. (2005). Microbial methane turnover in different marine habitats. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 227: 6-17.
- Krumbein W.E. (1968). Geomicrobiology and geochemistry of lime crusts in Israel. In Muller G., Friedman G.M. (ed.). *Recent Developments in Carbonate Sedimentology in Central Europe*. Springer, Berlin, 134–147.
- Krumbein W.E. (1974). On the precipitation of aragonite on the surface of marine bacteria. *Naturwissenschaften* 61, 167–177.
- Krumbein W.E. (1978). Algal mats and their lithification. In Krumbein, W.E. (ed.). *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. The Aquatic Environment*, 1, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI, 209–225.
- Krumbein W.E. (1979a). Calcification by bacteria and algae. In Trudinger P.A., Swaine D.J. (ed.). *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*. Elsevier, Amsterdam, 47–68.
- Krumbein W.E. (1979b). Photolithotrophic and chemoorganotrophic activity of bacteria and algae as related to beachrock formation and degradation (Gulf of Aqaba, Sinai). *Geomicrobiol. J.*, 1: 139–203.
- Krumbein W.E., Paterson D.M., Zavarzin G.A. (2003). *Fossil and recent biofilms: a natural history of the impact of life on planet Earth*. Kluwer Scientific Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 482.

- Kuypers M. M. M., Blokker P., Erbacher J., Kinkel H., Pancost R. D., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. (2001). Massive expansion of marine archaea during a mid-cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293: 92–94.
- Kvenvolden K. A. & Hodgson G.W. (1969). Evidence for porphyrins in early Precambrian Swaziland system sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 1195–1202.
- Kvenvolden K.A. (1998). A primer on the geological occurrence of gas hydrates, in Henriot J.P. & Meienert J., (eds), *Gas hydrates: Relevance to world margin stability and climate change: Geological Society (London) Special Publication*, 137: 9-30.
- Lafargue E., Marquis F., Pillot D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Oil & Gas Science and Technologies*, 53: 421-437.
- Laporte L.F. (1974). Reefs in time and space. *SEPM Spec. Publ.* 18.
- Laudon L.R. & Bowsher A.L. (1941). Mississippian formations of Sacramento Mountains, New Mexico. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 25: 2107–2160.
- Le Métayer-Levrel G. (1996). *Microbiogéologie du carbonate de calcium. Applications industrielles. Implications géologiques. Tesi di dottorato di ricerca, Università di Nantes.*
- Lecompte M. (1936). Contribution à la connaissance des “récifs” du Frasnien de l’Ardenne. *Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain*, 10: 29–112.
- Lecompte M. (1937). Contribution à la connaissance des “récifs” du Dévonien de l’Ardenne: sur la présence de structures conservées dans des efflorescences cristalline du type “stromatactis”. *Mus. R. Hist. Nat. Belg. Bull.*, 13: 14.
- Lecompte M. (1938). Quelques types de récifs Siluriens et Dévoniens de l’Amérique du Nord. Essai de comparaison avec les récifs coralliens actuels. *Mus. R. Hist. Nat. Belgique Bull.*, 14: 51.
- Lee J. H. & Kim M.G. (2007). Biogenic formation of photoactive arsenic–sulfide nanotubes by *Schewanella* sp. strain HN-41. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 104: 20410–20415.
- Lees A. (1961). The Waulsortian reefs of Eire: a carbonate mudbank complex of Lower Carboniferous age. *J. Geol.*, 69: 101–109.
- Lees A. (1964). The structure and origin of the Waulsortian (Lower Carboniferous) reefs of west-central Eire. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 247: 483–531.
- Lees A. (1988). Waulsortian reefs: the history of a concept. *Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain*, 34: 43–55.
- Lees A. & Miller J. (1985). Facies variations in Waulsortian buildups: part 2. Mid-Dinantian buildups from Europe and North America. *Geol. J.*, 20: 159–180.
- Lees A. & Miller J. (1995). Waulsortian banks. In Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.). *Carbonate Mud-Mounds, Their Origin and Evolution* *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.*, 23: 191-271.
- Lees A., Hallet V., Hibo D. (1985). Facies variation in Waulsortian buildups: Part 1. A model from Belgium. *Geol. J.*, 20: 133–158.
- Lees A., Noel B., Bouw P. (1977). The Waulsortian reefs of Belgium: a progress report. *Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain*, 29: 289–315.
- Leinfelder R.R. & Keupp H. (1995). Upper Jurassic mud mounds: allochthonous sedimentation versus autochthonous carbonate production. *Facies*, 32: 17–26.
- LeMaitre D. (1947a). Le recif coralligene de Ouhlane. *Notes et Memoires du Service Geologique du Maroc.*, 8: 1-113.
- LeMaitre D. (1947b). Contribution a l’étude du Devonien du Tafilalet. 11- Le recif corral-

- ligene de Ouhlane. Protectorat de la republique Fran~aise au Maroc. Direction de la production industrielle et des mines. Division des mines et de la geologie. Service geologique, Notes et memoires, 67: 115 p.
- León R., Somoza L., Medialdea T., González F.J., Díaz del Río V., Fernández-Pugam M.C., Maestro A., Mata M.P. (2007). Sea-floor features related to hydrocarbon seeps in deepwater carbonate-mud mounds of the Gulf of Cádiz: from mud flows to carbonate precipitates. *Geo-Mar. Lett.*, 27: 237–247.
- León R., Somoza L., Medialdea T., Maestro A., Díaz-Del-Río V., Fernandez-Puga M.C. (2006). Classification of sea-floor features associated with methane seeps along the Gulf of Cádiz continental margin. *Deep-Sea Res.*, 53: 1464–1481.
- Levin L. A. (2005). Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. *Oceanography and Marine Biology – An Annual Review*, 43: 1–46.
- Li J. & Kusky T.M. (2007). World's largest known Precambrian fossil black smoker chimneys and associated microbial vent communities, North China: implications for early life. *Gondwana Research*, 12: 84–100.
- Liaaen-Jensen S. (1979). Carotenoids - a chemosystematic approach. *Pure and Applied Chemistry*, 51: 661–675.
- Lindsay J.F., Brasier M.D., McLoughlin N., Green O.R., Fogel M., McNamara K., Steele A., Mertzman S.A. (2003). Abiotic Earth — establishing a baseline for earliest life, data from the Archaean of Western Australia. Lunar and Planetary Institute, Annual Meeting. Lunar, Planetary Institute Contribution, 1156: 1137.
- Lipmann C.B. (1924). Further studies on marine bacteria with special reference to the Drew hypothesis on CaCO₃ precipitation in the sea. *Carnegie Inst. Washington Publ.* 391: 231–248.
- Lis, G.P, Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Lewan, M.D., and Stankiewicz, B.A. (2005) FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R₀ in type-II kerogens from Devonian black shales. *Org Geochem* 36:1533–1552.
- Little C.T.S. & Vrijenhoek R.C. (2003). Are hydrothermal vent animals living fossils? *Trends in Ecology and Evolution*, 18: 582–588.
- Little C.T.S., Herrington R.J., Maslennikov V.V., Zaykov V.V. (1998). The fossil record of hydrothermal vent communities. In: Mills R., Harrison K. (Eds.), *Modern Ocean Floor Processes and the Geological Record*. Geological Society London Special Publications, 148: 259–270.
- Longman M.W. (1997). Recent and Cretaceous methane vent communities as analogs for Dickinson Field's Mississippian Lodgepole mound (Stark County, North Dakota). Abstract, AAPG Rocky Mountain Section meeting; Denver, August 24 – 27, Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 81: 1228.
- Lonsdale P. (1977). Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep-Sea Res.* 24, 857–863.
- Lowe, D.R., 1994. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga. *Geology*, 22: 387–390.
- Lowenstam H.A. (1950). Niagaran reefs of the Great Lakes area. *J. Geol.* 58, 431–487.
- Lowenstam H.A. & Weiner S. (1989). *On Biomineralization*. Oxford University Press, 324 pp.
- Luff R. & Wallmann K. (2003). Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3403–3421.

- Luff R., Wallmann K., Aloisi G. (2004). Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 221: 337-353.
- Lüning S.J., Craig D.K., Loydell P., Storch B., Fitches B. (2000). Lowermost Silurian "hotshales" in North Africa and Arabia: regional distribution and depositional model. *Earth Science Reviews*, 49: 121-200.
- MacDonald I.R., Boland J.S., Baker J.S., Brooks J.M., Kennicutt M.C., Bidigare R.R. (1989). Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities. II. Spatial distribution of seep organisms and hydrocarbons at Bush Hill. *Marine Biology*, 101: 235-247.
- Machel H.G., Mason R.A., Mariano A.N., Mucci A. (1991). Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In: Barker C.E. & Koop O.C. (Eds.). *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications*. SEMP Short Course, 25: 9-25.
- Macintyre I.G., Mountjoy E.W., D'Anglejan B.F. (1968). An occurrence of submarine cementation of carbonate sediments off the west coast of Barbados WI. *J. Sediment. Petrol.*, 38: 660-664.
- Magalhães V., Vasconcelos C., Pinheiro L., Gaspar L., Ivanov M., Díaz-del-Río V., Somoza L., Gardner J. (2004). Methane related autigenic carbonates, chimneys and crust, from the Gulf of Cádiz. 32nd International geological congress. Florence (Italy), 2004. International Union of Geological Science (IUGS). In: T18.01-Deep biosphere.
- Malone P.G. & Towe K.M. (1970). Microbial carbonate and phosphate precipitates from sea water cultures. *Mar. Geol.*, 9: 301-309.
- Mann S. (2002). *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, p. 198.
- Marr J.E. (1899). On limestone-knolls in the Craven district of Yorkshire and elsewhere. *Q.J. Geol. Soc. London*, 55: 327- 358.
- Marty D. (1983). *Cellulolyse et méthanogène se dans les sédiments marins*. Thèse, Univ. Aix-Marseille I, Marseille.
- Massa D., Combaz A., Manderscheid G. (1965). Observations sur le Siluro- Dévonien des confins algero-marocains. *Compagnie Française des Pétroles, Notes et Mémoires*, 8: 1-187.
- Maurin A.F., Philip J., Brunel P. (1981). Possible microbial accretions in Cenomanian mounds, SE France. In: Monty C.L.V. (Ed.). *Phanerozoic Stromatolites, Case Histories*. Springer-Verlag, Berlin, 121-133.
- McConnaughey T. (1989). Biomineralization mechanisms. In: Crick, R.E. (Ed.), *origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals*. Plenum, New York, pp. 57-73.
- Mecozzi S. (2009). *Miocene seep-carbonates in the northern Apennines: a multiproxy approach to the study of this ancient fluid migration system*. Tesi di Dottorato di ricerca, Università di Modena e Reggio Emilia.
- Medialdea T., Somoza L., Pinheiro L.M., Fernández-Puga M.C., Vázquez J.T., León R., Ivanov M.K., Magalhães V., Díaz-del-Río V., Vegas R. (2008). Tectonics and mud volcano development in the Gulf of Cádiz, *Marine Geology*, 261: 48-63.
- Meinschein W. G., Barghoorn E. S., Schopf J.W. (1964). Biological remnants in a Precambrian sediment. *Science*, 145: 262-263.
- Menchikoff N. (1933). La serie Primaire de la Saoura et des chaines d'Ougarta. *Bull. Servo Geol. Algerie*, 2nd Ser., Fasc. II, p. 109-123.

- Menchikoff N. (1936). Etudes géologiques sur les confins algero-marocains du Sud. Bull. Soc. Geol. France-Paris, 5th Ser., Tome-6.
- Mendeleev D.I. (1878). *Revue Scientifique*, 13: 409.
- Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., Treude T., Thiel V., Blumenberg M., Knittel K., Giesecke, A., Peterknecht K., Pape T., Boetius A., Amann R., Jørgensen B.B., Widdel F., Peckmann J., Pimenov N.V., Gulin M.B. (2002). Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science*, 297:1013–1015.
- Michard A. (1976). *Elements de Géologie Marocaine. Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, 252: 408 p.
- Moldowan J.M. & Talyzina N.M. (1998). Biogeochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the early Cambrian. *Science*, 281: 1168–1170.
- Molish H. (1924). Über kalkbakterien und ausere kalkfallende pilze. *Zentralbl. Bakteriol*, 65: 130–139.
- Montagna P. A. & Spies R.B. (1985). Meiofauna and chlorophyll associated with Beggiatoa mats of a natural submarine petroleum seep. *Marine Environmental Research London*, 16: 231–242.
- Montenat C., Baidder L., Barrier P., Hilali A., Lachkhem H. Mennig J. (1996). Contrôle tectonique de l'édification des monticules biosédimentaires dévoniens du Hamar Lakhdad d'Erfoud (Anti-Atlas oriental, Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II. Sciences de la Terre et des Planetes*, 323: 297-304.
- Monty C.L.V. (1976). The origin and development of cryptalgal fabrics. In Walter, M. R. (ed.), *Stromatolites: Developments in Sedimentology*. Elsevier, 20: 193–249.
- Monty C.L.V. (1977). Evolving concepts on the nature and the ecological significance of stromatolites. In: Flügel E. (Ed.), *Fossil Algae*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 15–35.
- Monty C.L.V. (1995). The rise and nature of carbonate mudmounds: an introductory actualistic approach. In Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.). *Carbonate Mud-Mounds, Their Origin and Evolution*. Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol, 23: 11–48.
- Monty C.L.V., Bernet-Rollande M.C., Maurin A.F. (1982). Re-interpretation of the Frasnian classical reefs of the southern Ardennes, Belgium. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 105: 339–341.
- Monty C.L.V., Bosence, D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.) (1995). Carbonate mud mounds, their origin and evolution. *Spec. Pubbl. Int. Assoc. Sedimentol.*, 23. Blackwell, pp. 537.
- Moore G.F., Taira A., Klaus A., Becker L., Boeckel B., Cragg B.A., Dean A., Fergusson C.L., Henry, P., Hirano S. (2001). New insights into deformation and fluid flow processes in the Nankai Trough accretionary prism: results of Ocean Drilling Program Leg 190. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 1058.
- Moore J.C., Orange D., Kulm L.D. (1990). Interrelationship of fluid venting and structural evolution: Alvin observations from the frontal accretionary prism, Oregon. *Journal of Geophysical Research*, 95: 8795–8808.
- Mounji D. (1995). *Pétrogenèse des monticules kess-kess dévoniens de Hamar-Lakhdad, Tafilalt, Anti-Atlas Oriental, Maroc*. Tesi di Laurea, Università di Laval, Quebec, 91 p.
- Mounji D. (1999). *Les plates-formes carbonatées dévoniennes du Tafilalt-Maider, Anti-Atlas oriental, Maroc: sédimentologie, diagenèse et potentiel pétrolifère*. Tesi di dottorato di ricerca, Università di Laval, Quebec, 307 p.
- Mounji D., Bourque P.-A., Savard M.M. (1996). Architecture and isotopic constraints on origin of Lower Devonian conical mounds (Kess-Kess) of Tafilalt, Anti-Atlas, Morocco. *Internat. Assoc. Sed., 17th African-European Meeting, Tunisia, Abstracts*, p. 192-193.

- Mounji D., Bourque, P.-A., Savard M.M. (1998). Hydrothermal origin of Devonian conical mounds (kess-kess) of Hamar Lakhdad, Anti-Atlas, Morocco. *Geology*, 26: 1123–1126.
- Mullins H.T. & Neumann A.C. (1979). Deep carbonate bank margin structure and sedimentation in the northern Bahamas. In: Doyle L.J., Pilkey O.H. (Eds.). *Geology of Continental Slopes*, SEPM (Soc. Sediment. Geol.) Spec. Publ., Tulsa, 27: 165–192.
- Nadson G.A. (1928). Beitrag zur Kenntnis der bakterienigen Kalkablaggerungen. *Arch. Hydrol.* 19: 154–164.
- Neumann A.C., Keller G.H., Kofoed J.W. (1972). Lithoherms in the Straits of Florida. *Geol. Soc. Am., Abstr. with Programs* 4: 611.
- Neumann A.C., Kofoed J.W., Keller G.H. (1977). Lithoherms in the Straits of Florida. *Geology*, 5: 4–10.
- Neuweiler F. (1993). Development of Albian microbialites and microbialites reefs at marginal platform areas of the Vasco-Cantabrian Basin (Soba Reef, Cantabria, N. Spain). *Facies*, 29: 231–250.
- Neuweiler F. & Reitner J. (1995): Epifluorescence-microscopy of selected automicrites from Lower Carnian Cipit-boulders of the Cassian Formation (Seeland Alpe, Dolomites). In: Reitner J. & Neuweiler F. (Coord.) (1995): *Mud Mounds: A Polygenetic Spectrum of Fine-grained Carbonate Buildups*, *Facies* 32.
- Neuweiler F., Gautret P., Thiel V., Lange R., Michaelis W., Reitner J. (1999). Petrology of Lower Cretaceous carbonate mud mounds (Albian, N. Spain): insights into organomineralic deposits of the geological record. *Sedimentology*, 46: 837–859.
- Newell N.D. (1971). An outline history of tropical organic reefs. *Am. Mus. Novit.*, 2465: 37.
- Newell N.D. (1972). The evolution of reefs. *Sci. Am.*, 226: 54–65.
- Noffke N., Eriksson K.A., Hazen R.M., Simpson E.L. (2006). A new window into Early Archean life: Microbial mats in Earth's oldest siliciclastic tidal deposits (3.2 Ga Moodies Group, South Africa). *Geology*, 34: 253–256.
- Ogawa Y., Fujioka K., Fujikura K., Iwabuchi Y. (1996). En echelon patterns of Calyptogena colonies in the Japan Trench. *Geology*, 24: 807–810.
- ONAREP (1998). Paleozoic Depositional System: Geology & Play Concept: Internal Report: Second Seminar on Petroleum Exploration in Morocco, Rabat, November 24–25, 32p. Robertson's Research Limited Inc., (1993). *The Geology and Hydrocarbon Potential of the South Atlas Region of Morocco*. ONAREP/ exploration, internal report by Robertson Research International Limited (United Kingdom).
- Oppenheimer C.H. (1961). Note on the formation of spherical aragonite bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23: 295–296.
- Oró J. & Nooner D.W. (1967). Aliphatic hydrocarbons in Precambrian rocks. *Nature*, 213: 1082–1085.
- Orphan V. J., House C.H., Hinrichs K.U., McKeegan K.D., DeLong E.F. (2001). Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis. *Science*, 293: 484–487.
- Orphan V., House C., Hinrichs K., McKeegan K., DeLong E. (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: 7663–7668.
- Orphan V.J., Ussler W., Naehr T.H., House, C.H., Hinrichs, K.U., Paull C.K. (2004). Geological, geochemical, and microbiological heterogeneity of the seafloor around methane vents in the Eel River Basin, offshore California. *Chemical Geology*, 205: 265–289.
- Painter P.C., Snyder R.W., Starsinic M., Coleman M.M., Kuehn D.W., Davis A. (1981). Con-

- cerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy* 35: 475–485.
- Parkinson D. (1943). The origin and structure of the Lower Viséan reef – knolls of the Clitheroe district, Lancashire. *Q. J. Geol. Soc., London*, 99: 155–168.
- Parkinson D. (1957). Lower Carboniferous reefs of Northern England. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 41: 511–537.
- Parkinson D. (1967). The Lower Carboniferous limestone knolls of Clitheroe, Lancashire. *Geol. Mag.*, 104: 371–389.
- Parnell J. (2002). Fluid seeps at Continental Margins: toward an Integrated Plumbing System. *Geofluids*, 2: 57–61.
- Parson L.M., Walker C.L., Dixon D.R. (1995). Hydrothermal vents and processes. Geological Society London Special Publication, 87: 1–411.
- Paull C.K., Hecker B., Commeau R., Freeman-Lynde R.P., Neumann A.C., Corso W.P., Golubic S., Hook J., Sikes E., Curray J. (1984). Biological communities at Florida Escarpment resemble hydrothermal vent communities. *Science*, 226: 965–967.
- Paull C.K., Neumann A., Ende B.A., Ussler W., Rodriguez N. (2000). *Mar. Geol.*, 166: 83–101.
- Paull C.K., Ussler W., Peltzer E.T., Brewer P.G., Keaten R., Mitts P.J., Nealon J.W., Greinert J., Herguera J.-C., Elena Perez M. (2007). Authigenic carbon entombed in methanesoaked sediments from the northeastern transform margin of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep-Sea Research Part II*, 54: 1240–1267.
- Pearson A., Budin M., Brocks J.J. (2003). Phylogenetic and biochemical evidence for sterol synthesis in the bacterium *Gemmata obscuriglobus*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100: 15352–15357.
- Peckmann J. & Thiel V. (2004). Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205: 443–467.
- Peckmann J., Little, C.T.S., Gill, F., Reitner, J., 2005. Worm tubefossils from the Hollard Mound hydrocarbon-seep deposit, Middle Devonian, Morocco: Palaeozoic seep-related vestimentiferans? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 227: 242–257
- Peckmann J., Pimenov N.V., Gulin M.B. (2002). Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science*, 297: 1013–1015.
- Peckmann J., Walliser O.H., Riegel W., Reitner J. (1999). Signatures of hydrocarbon venting in a Middle Devonian carbonate mound (Hollard Mound) at the Hamar Laghdad (Anti-atlas Morocco). *Facies*, 40: 281–296.
- Perry R.S., McLoughlin N., Lynne B.Y., Sephton M.A., Oliver J.D., Perry C.C., Campbell K., Engel H., Farmer J.D., Brasier M.D., Staley J.T. (2007). Defining biominerals and organominerals: direct and indirect indicators of life. *Sedimentary Geology*, 201: 157–179.
- Peters K.E. & Moldowan J.M. (1993). *The Biomarker Guide*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). *The Biomarker Guide: Second Edition*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1155.
- Peterson J.A. (1966). Stratigraphic vs. structural controls on carbonate-mound hydrocarbon accumulation, Aneth area, Paradox Basin. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 50: 2068–2081.
- Petford N. & McCaffery K.J.W. (2003). Hydrocarbons in Crystalline Rocks. Geological Society of London, Special Publication 214.
- Philcox M.E. (1963). Banded calcite mudstone in the Lower Carboniferous reef knolls of the Dublin basin, Ireland. *J. Sediment. Petrol.* 33, 904–913.

- Philcox M.E. (1971). The Waulsortian bryozoan reef (cumulative biostrome) and its off-reef equivalents, Ballybeg, Ireland. *C.R. Congrès Intern. Strat. Géol. Carbonifère*. Sheffield, 4: 1359–1372.
- Philippi G. T. (1965). On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29: 1021–1049.
- Pierre C., Rouchy J.M., Blanc-Valleron M.M. (2002). Gas hydrate dissociation in the Lorca basin (SE Spain) during the Mediterranean Messinian salinity crisis. *Sedimentary Geology* 147: 247-252.
- Piquè A. & Michard A. (1989). Moroccan Hercynides: A synopsis. *The Paleozoic Sedimentary and Tectonic Evolution at the Northern Margin of West Africa*. *American Journal of Science*, 289: 286-330.
- Piquè A., Bossière G., Bouillin J.P., Chalouan A., Hoepffner C. (1993). Southern margin of the Variscan belt: the north- western Gondwana mobile zone (eastern Marocco and northern Algeria). *Geol. Rundsch*, 82: 432-439.
- Pratt B.R. (1981). Stromatolitic framework of Carbonate Mud Mounds. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 65: 974.
- Pratt B.R. (1982). Stromatolitic framework of carbonate mudmounds. *J. Sediment. Petrol.*, 52: 1203–1227.
- Pratt B.R. (1995). The origin, biota and evolution of deep-water mud-mounds. In: Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B.R. (Eds.). *Carbonate Mud Mounds, Their Origin and Evolution*. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.*, Tulsa. 23: 49–123.
- Pratt B.R. (2000). Microbial contribution to reefal mud-mounds in ancient deep-water settings: evidence from Cambrian. In Riding, R. E., and Awramik, S. M. (eds.), *Microbial Sediments*. Berlin: Springer, pp. 282–287.
- Pray L.C. (1958). Fenestrate bryozoan core facies, Mississippian bioherms, southwestern United States. *J. Sediment. Petrol.*, 28: 261–273.
- Pray L.C. (1961). Geology of the Sacramento Mountains escarpment, Otero County, New Mexico. *N. M. Bur. Mines Miner. Resour., Bull.* 35, pp. 144.
- Ramsay J.G. (1989). Emplacement kinematics of a granite diapir: the Chindamora batholith, Zimbabwe: *Journal of Structural Geology*, 11: 191–209.
- Rashby S.E., Sessions A.L., Summons R.E., Newman D.K. (2007). Biosynthesis of 2-methylbacteriohopanepolyols by an anoxygenic phototroph. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104: 15099–15104.
- Reeburgh W.S. (1996). "Soft spots" in the global methane budget. In: Lidstrom M.F. & Tabita F.R. (Eds.), *Microbial Growth on C1 Compounds*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishing, 334-42.
- Reitner J. (1993). Modern cryptic microbialite/metazoan rich-facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia) – formation and concepts. *Facies*, 29: 3–40.
- Reitner J., Gautret P., Marin F., Neuweiler F. (1995). Automicrobialite formation model via organic matrices (Lizard Island, Great Barrier Reef, Australia). *Bulletin de l'Institut Océanographique (Monaco)*. Numéro Spécial 14: 237–264.
- Reitner J. & Neuweiler F. (1995). Mud Mounds : a polygenetic spectrum of fine-grained carbonate buildups. *Facies*, 32: 1-70.
- Riding R. (1977). Reef concepts. *Proc. 3rd Intern. Coral Reef Symposium*, Miami, 209– 213.
- Riding R. (1990). Organic reef categories. *13th International Sedimentological Congress*, Nottingham, England, August 1990, Abstracts of papers, pp. 458.
- Riding R. (1991). Classification of microbial carbonates. In Riding, R. (ed.), *Calcareous Algae and Stromatolites*. Berlin: Springer, pp. 21–51.

- Riding R. (2000). Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial– algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47 (Supplement 1): 179–214.
- Riding R. (2002). Structure and composition of organic reefs and carbonate mud mounds: concepts and categories. *Earth- Science Reviews* 58: 163–231.
- Riege H., Gerdes G., Krumbein W.E. (1991). Contribution of heterotrophic bacteria to the formation of CaCO₃-aggregates in hypersaline microbial mats. *Kieler Meeresforsch. Sonderh.* 8: 168–172.
- Rio, M., Roux, M., Renard, M., and Schein, E., 1992, Chemical and isotopic features of present day bivalve shells from hydrothermal vents or cold seeps. *Palaios*, v. 7, p. 351–360.
- Ritger, S., Carson, B., Suess, E., 1987. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin* 98, 147–156.
- Rivadeneira, M. A., Delgado, R., Pà Rraga, J., Ramos-Cormenzana, A. & Delgado, G. 2006. Precipitation of minerals by 22 species of moderately halophilic bacteria in artificial marine salts media: Influence of salt concentration. *Folia Microbiologica*, 51, 445–453.
- Roch E. (1934). Sur des phenomenes remarquables observes dans la region d’Erfoud (confins algero-marocains du Sud). *Publ. Ass. Et. Geol. Mediteranee occidentale*. 5: 1–10.
- Rodríguez-Martínez M. (2011). Mud mounds. In: *Encyclopedia of Geobiology* edited by J. Reitner and V. Thiel, *Encyclopedia of Earth Science Series*, Springer, Heidelberg, pp. 667–675.
- Ross Jr. R. J., Jaanusson V., Friedman I. (1975). Lithology and origin of Middle Ordovician mudmound at Meiklejohn Peak, southern Nevada. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 871: pp. 48.
- Ross Jr. R.J., Friedman I., Jaanusson V. (1971). Genesis of Middle Ordovician mud-mounds, southern Nevada. *Geol. Soc. Am. Program Ann. Mtgs.* 3: 779– 781.
- Russell M., Grimalt J.O., Taberner C., Rouchy J.M. (1997). Bacterial and algal inputs in sedimentary organic matter deposited under natural sulphurization conditions (Lorca Basin, Murcia, Spain). *Org. Geochem.* 26: 605–625.
- Russo F., Neri C., Mastandrea A., Baracca A. (1997). The mud-mound nature of the Cassian platform margins of the Dolomites. A case history: the Cipit Boulders from Punta Grohmann (Sasso Piatto Massif, Northern Italy). *Facies* 36: 25–36.
- Sahling H., Rickert D., Lee R. W., Linke P., Suess E. (2002). Macrofaunal community structure and the sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, NE Pacific. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 231: 121–138.
- Savard M.M., Beauchamp B., Veizer J. (1996). Significance of aragonite cements around Cretaceous marine methane seeps. *Journal of Sedimentary Research*, 66: 430–438.
- Schmidt V. & Klement K.W. (1971). Early diagenetic origin of reef framework in the Permian Capitan reef complex, Guadalupe Mountains, Texas and New Mexico. *VIII Internat. Sedim. Congr., Heidelberg. Program with Abstracts*, pp. 89.
- Schmidt V., McDonald D.A., McIlraeth I.A. (1980). Growth and diagenesis of Middle Devonian Keg River cementation reefs, Rainbow Field, Alberta. In Halley, R.B., Loucks, R.G. (ed.). *Carbonate Reservoir Rocks*, vol. 1. *SEPM Notes, Workshop, Tulsa*, 43– 63.
- Schoell M. (1980). The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 649–661.
- Schoell M. (1988). Multiple origins of methane in the earth. *Chemical Geology*, 71: 1–10.
- Schopf J.W. (2006). Fossil evidence of Archean life. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 361: 869–885.
- Schouten S., Hopmans E. C., Schefuss E., Sinninghe Damsté J.S. (2002). Distributional va-

- riations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters*, 204: 265–274.
- Schwarzacher W. (1961). Petrology and structure of some Lower Carboniferous reefs in northwestern Ireland. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 45: 1481–1503.
- Scotese C.R. & Mckerrow W.S. (1990). Revised world maps and introduction. In: Mc-Kerrow W.S. & Scotese C.R. (Eds.), *Palaeozoic Palaeogeography and Biogeography: Geological Society of London, Memoir*, 12: 1–21.
- Scrutton C.T. (1977). Reef facies in the Devonian of eastern South Devon, England. *Mem. Bur. Rech. Geol. Min.*, 89: 125–135.
- Semikhatov M.A., Gebelein C.D., Cloud P., Awramik S.M., Benmore W.C. (1979). Stromatolite morphogenesis — progress and problems. *Canadian Journal of Earth Sciences* 16: 992–1015.
- Shanks W.C. (2001). Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: Vent fluid, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration and microbial processes. *Mineralogical Society of America. Review in Mineralogy.*, 43: 469-525.
- Shapiro R.S. (2000). A comment on the systematic confusion of thrombolites. *Palaios*, 15: 166–169.
- Shibasaki T. & Majima R. (1997). A fossil chemosynthetic community from outer shelf environment of the Middle Pleistocene Kakinokidai Formation, Kazusa Group in Bosco Peninsula, Chiba Prefecture, central Japan. *J. Geol. Soc. Jpn.*, 103: 1065-1080.
- Shinn E.A., Robbin D.M., Lidz B.H., Hudson J.H. (1983). Influence of deposition and early diagenesis on porosity and chemical compaction in two Paleozoic buildups: Mississippian and Permian age rocks in the Sacramento Mountains, New Mexico. *SEPM Core Workshop*, 4: 182–222.
- Sibuet M., & Olu K., (1998). Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep sea coldseep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Res II* 45: 517 - 567.
- Sibuet M. & Olu-LeRoy K. (2002). Cold seep communities on continental margins: structure and quantitative distribution relative to geological and fluid venting patterns. In: Wefer G, Billett D, Hebbeln D, Jorgensen BB, Schlüter M et al., editors. *Ocean margin systems*. Berlin: Springer-Verlag. pp. 235-251.
- Sinninghe Damsté, J. S., Muyzer G., Abbas B., Rampen S.W., Massé G., Allard W. G., Belt S.T., Robert J.M., Rowland S.J., Moldowan J.M., Barbanti S.M., Fago F.J., Denisevich P., Dahl J., Trindade L.A.F., Schouten S. (2004). The rise of the rhizosolenid diatoms. *Science*, 304: 584–587.
- Skinner H.C.W. & Jahren A.H. (2003). Biomineralization. In: Schlesinger H.D., Holland Turekian K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, 8:117–184.
- Smith H.M. (1968). Qualitative and quantitative aspects of crude oil composition. *US Bureau of Mines Bulletin*, 642: 1-136.
- Sobkowiak M. & Painter P. (1992). Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: studies of coal extracts. *Fuel*, 71: 1105–1125.
- Solomon P.R. & Carangelo R.M. (1988). FT-i.r. analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration. *Fuel*, 67: 949–959.
- Stakes D.S., Orange D., Paduan J.B., Salamy K.A., Maher N. (1999). Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. *Marine Geology*, 159: 93-109.
- Suess E. & Whiticar M.J. (1989). Methane-derived CO₂ in pore fluids expelled from the Oregon subduction zone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 71: 119-136.
- Summons R.E., & Powell T.G. (1986). Chlorobiaceae in paleozoic seas revealed by biologi-

- cal markers, isotopes and geology. *Nature*, 319, 763–765.
- Summons R.E., Jahnke L.L., Hope J.M., Logan G.A. (1999). 2-methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400: 554–557.
- Taberner C. & Bosence D.W.J. (1990). Eocene mud-mounds from the southern Pyrenean foreland basin, north-east Spain: ancient analogues for Florida Bay mounds? 13th Intern. Sedim. Congress, Nottingham. Abstracts of papers, pp. 537.
- Taberner C. & Bosence D.W.J. (1995). An Eocene biodetrital mud mound from the southern Pyrenean foreland basin, Spain: an ancient analogue for Florida Bay mounds? In: Monty C.L.V., Bosence D.W.J., Bridges P.H., Pratt B. R. (Eds.). *Carbonate Mud-Mounds, Their Origin and Evolution*. Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol., 23: 423–437.
- Tait J.A., Bachtadse V., Soffel H., Franke W. (1995). Paleozoic paleogeography of the circum Atlantic continents: *Terra Nostra*, 8: 133.
- Takeuchi R., Matsumoto R., Ogihara S., Machiyama H. (2007). Methane-induced dolomite “chimneys” on the Kuroshima Knoll, Ryukyu islands, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 95: 16–28.
- Tappan H. & Loeblich A.R.Jr. (1973). Evolution of the oceanic plankton. *Earth-Science Reviews*, 9: 207–240.
- Terzi C., Aharon P., Ricci Lucchi F., Vai G.B. (1994). Petrography and stable isotope aspects of cold-vent activity imprinted on Miocene age “*calcarei a lucina*” from Toscana and Romagna Apennines, Italy. *Geo-Marine Letters*, 14: 177–84.
- Textoris D. A. (1966). Algal cap for a Niagaran (Silurian) carbonated mud mound of Indiana. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36: 455–461
- Thiel V., Peckmann J., Richnow H.H., Luth U., Reitner J., Michaelis W. (2001). Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat. *Marine Chemistry*, 73: 97–112.
- Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., Michaelis W. (1999). Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 63: 3959–3966.
- Thompson J.B. & Ferris F.G. (1990). Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite, and magnesite from natural alkaline lake water. *Geology*, 18: 995–998.
- Tice M.M. & Lowe D.R. (2004). Photosynthesis microbial mats in the 3.416-Myr-old ocean. *Nature*, 431: 549–552.
- Tice M.M. & Lowe D.R. (2006). Hydrogen-based carbon fixation in the earliest known photosynthetic organisms. *Geology*, 34: 37–40.
- Tiddemann R.H. (1889). On concurrent faulting and deposition in Carboniferous times in Craven, Yorkshire, with a note on Carboniferous reefs. *Repr. Br. Assoc. Adv. Sci.* 600–603.
- Tissot B.P. & Welte D.H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 699.
- Toomey D.F. & Finks R.M. (1969). Middle Ordovician (Chazyan) mounds, southern Quebec, Canada: a summary report. *New York State Geological Association, 41st Ann. Mtg, Guidebook to Field Excursions*. Plattsburgh, New York, 121–134.
- Toomey D.F. & Ham W.E. (1967). *Pulchrilamina*, a new moundbuilding organism from Lower Ordovician rocks of West Texas and southern Oklahoma. *J. Paleontol.*, 41: 981–987.
- Toporsky J., Steele A., McKay D.S., Westfall F. (2003). Bacterial biofilms in astrobiology: the importance of life detection. In: Krumbein, W.E., Paterson, D.M., Zavarzin, G.A. (Eds.), *Fossil and Recent Biofilms — A Natural History of Life on Earth*. Kluwer, Boston, pp. 430–445.

- Toporsky J., Steele A., McKay D.S., Westfall F. (2003). Bacterial biofilms in astrobiology the importance of life detection. In: Krumbein W.E., Paterson D.M., Zavarzin G.A. (Eds.), *Fossil and recent biofilms a nature history of life Earth*. Boston, Kluwer, pp. 430-445.
- Treibs A. (1936). Chlorophyll and hemin derivatives in organic mineral substances. *Angewandte Chemie*, 49: 682–686.
- Trichet J. & Défarge C. (1995). Non-biologically supported organomineralization. *Bulletin de l'Institut Océanographique (Monaco) Numéro Spécial*, 14: 203–236.
- Tryon M.D. & Brown K. M. (2001). Complex flow patterns through Hydrate Ridge and their impact on seep biota. *Geophysical Research Letters*, 28: 2863–2866.
- Tryon M.D. & Brown K. M. (2004). Fluid and chemical cycling at Bush Hill: implications for gas- and hydrate-rich environments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5: 1–7.
- Tsien H.H. (1985). Algal–bacterial origin of micrites in mudmounds. In: Toomey D.F., Nitecki M.H. (Eds.). *Paleoalgology: Contemporary Research and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 290–296.
- Tsien H.H. (1994). The role of microorganisms and the origin of micrite components in algal reefs and micrite mounds. *Mem. Inst. Geol. Univ. Cath.*, 35: 123–135.
- Tucker M.E. & Wright V.P. (1990). *Carbonate Sedimentology*. Blackwell, Oxford, pp. 482.
- Tunnicliffe V., Juniper S.K., Sibuet M. (2003). Reducing environments of the deep-sea floor. In Tyler, P. A. (ed.), *Ecosystems of the Deep Oceans*. Amsterdam: Elsevier, pp. 81–110.
- Turmel R.J. & Swanson R.G. (1976). The development of Rodriguez Bank. A Holocene mudbank in the Florida reef tract. *J. Sediment. Petrol.*, 46: 497–518.
- Turner E.C., James N.P., Narbonne G.M. (2000). Taphonomic control on microstructure in Early Neoproterozoic reefal stromatolites and thrombolites. *Palaios*, 15: 87–111.
- Twenhofel W.H. (1950). Coral and other organic reefs in geologic column. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 34: 182–202
- Ueno Y., Yamada K., Yoshida N., Maruyama S., Isozaki Y. (2006). Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the early Archaean era. *Nature*, 440: 516–519.
- Van Dover C.L. (2000). *The Ecology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 424 p.
- Van Krevelen D.W. (1961). *Coal*. Elsevier, New York.
- Vasconcelos C. & McKenzie J.A. (1997). Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, 67: 378–390.
- Vasconcelos C., McKenzie J.A., Bernasconi S., Grujic D., Tiens A.J. (1995). Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377: 220–222.
- Vernadsky V.I. (1934). *Outlines of geochemistry ONTI*. Gornogeolog. Neft. Izd.
- Verrecchia E.P. & Loisy C. (1997). Carbonate precipitation by fungi in terrestrial sediments and soils. IAS–ASF Workshop on Microbial Mediation in Carbonate Diagenesis, Chichilianne, France. *Publ. Assoc. Sédim. Fr.*, Paris, 26: 73–74.
- Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I. (1998). Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Org. Geochem.*, 29: 1163–1179.
- Volkman J.K., Johns R.B., Gillan F.T., Perry G.J., Bavor H.J.Jr. (1980). Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 44: 1133–1143.

- Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I., Mansour M.P, Sikes E.L., Gelin F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org. Geochem.*, 29: 1163–1179.
- Wallace M.W. (1987). The role of internal erosion and sedimentation in the formation of Stromatactis mudstones and associated lithologies. *J. Sed. Petrol.*, 57: 695-700.
- Walliser O.H. (1991). Hamar el Khdad (Hamar Laghdad). In: Walliser O.H. (Ed.): Morocco field meeting of the subcommission on Devonian stratigraphy. I.U.G.S. Nov. 28- Dec. 5 (Guide book), pp. 1-79.
- Walliser O.H. 1991. Morocco field meeting of the subcommission on Devonian stratigraphy. I.U.G.S. Nov. 28- Dec. 5 (Guide book), p. 1-79.
- Walliser, O. H. (1996): Global events in the Devonian and Carboniferous. In: Walliser O.H. (Ed.): *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Berlin, Springer, 225-250.
- Walliser O.H., Bultynck P., Weddige K., Becker R.T., House M.R. (1995). Definition of the Eifelian-Givetian Stage boundary. *Episodes*, v. 18, p. 107-115.
- Wallmann K. (2001). The geological water cycle and the evolution of marine $\delta^{18}\text{O}$ values. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65: 2469-2485.
- Wang S.H. & Griffiths P.R. (1985). Resolution enhancement of diffuse reflectance i.r. spectra of coals by Fourier-self deconvolution. 1. C–H stretching and bending modes. *Fuel*, 64: 229–236.
- Wanless H.R., Cottrell D.J., Tagett M.G., Tedesco L.P., Warzeski Jr. E.R. (1990). Origin and growth of carbonate mud banks in south Florida: a reevaluation. 13th Intern. Sedim. Congress, Nottingham, 1990. Abstracts of papers, pp. 588.
- Wanless H.R. & Tagett M.G. (1989). Origins, growth and evolution of carbonate mud banks in Florida Bay. *Bull. Mar. Sci.*, 44: 454– 489.
- Webb G.E. (1996). Was Phanerozoic reef history controlled by the distribution of non-enzymatically secreted reef carbonates (microbial carbonates and biologically induced cement)? *Sedimentology*, 43: 947– 971.
- Weiner S. & Dove P.M. (2003). An overview of biomineralization and the problem of the vital effect. In: Dove P.M., Weiner S., De Yoreo J.J. (Eds.), *Biomineralization*. Mineralogical Society of America. Review in *Mineralogy and Geochemistry*, 54: 1–31.
- Welhan J.A. (1988). Origins of methane in hydrothermal systems. In: M. Schoell (Guest-Editor), *Origins of Methane in the Earth*. *Chem. Geol.*, 71: 183-198.
- Wendt J. (1985). Disintegration of the continental margin of northwestern Gondwana: Late Devonian of the eastern Anti- Atlas (Morocco). *Geology*, Boulder, 13: 815-818.
- Wendt J. (1988). Facies pattern and paleogeography of the Middle and Late Devonian in the eastern Anti-Atlas (Morocco). In: McMillan N.J., Embry A.F., Glass D.G., (Eds.), *Devonian of the World, vol. I: Regional Syntheses*: Canadian Society of Petroleum Geologists. *Memoir*, 14: 467–480.
- Wendt J. (1991). Depositional and structural evolution of the Middle and Late Devonian on the northwestern margin of the Sahara Craton (Morocco, Algeria, Libya). In: Salem M.J., Sbetta A.M., Bakbak M.R., (Eds.), *The Geology of Libya*: Amsterdam, Elsevier, 6: 2195–2210.
- Wendt J. (1993). Steep-sided carbonate mud mounds in the Middle Devonian of the eastern Anti-Atlas, Morocco: *Geological Magazine*, 30: 69–83.
- Wendt J. (1997). The origin of the Early Devonian Kess-Kess mud mounds of the eastern Anti-Atlas (Morocco): Evidence for submarine venting of methane-rich fluids.- In: Camoin G. & Arnaud-Vanneau A. (Eds.): *Microbial Mediation in Carbonate Diagenesis*,

- Abstract Book, 5-6.
- Wendt J., Aigner T., Neugebauer J. (1984). Cephalopod limestone deposition on a shallow pelagic ridge: The Tafilalt-Platform (Upper Devonian, eastern AntiAtlas, Morocco). *Sedimentology*, Oxford, 31: 601-625.
- Wendt J. & Aigner T. (1985). Facies patterns and depositional environments of Paleozoic cephalopod limestones. *Sedimentary Geology*, 44: 263-300.
- Wendt, J. & Belka Z. (1991). Age and depositional environment of Upper Devonian (Early Frasnian to Early Famennian) black shales and limestones (Kellwasser Facies) in the Eastern Anti-Atlas, Morocco. *Facies*, 25: 51-90.
- Wendt J., Belka Z., Moussine-Pouchkine A. (1993). New architectures of deep-water carbonate buildups: Evolution of mud mounds into mud ridges (Middle Devonian, Algerian Sahara): *Geology*, 21: 723-726.
- Wendt J., Belka Z., Kaufmann B., Kostrewa R., Hayer J. (1997). The world's most spectacular Carbonate Mud Mounds (Middle Devonian, Algerian Sahara). *J. Sediment. Res.*, 67: 424-436.
- Westall F. (2008). Morphological Biosignatures in Early Terrestrial and Extraterrestrial Materials. *Space Sci Rev.*, 135: 95-114.
- Whiteman A.J. (1968). The lower Carboniferous limestone knolls, Clitheroe District, Lancashire and Yorkshire. *Geol. Mag.*, 105: 298-299.
- Whiticar M.J. (1994). Correlation of natural gases with their sources, In: Magoon L.B., W.G. Dow, (Eds.). *The petroleum system—from source to trap: AAPG Memoir 60*, Tulsa, 261-283.
- Whiticar M.J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161: 291-314.
- Whiticar M.J., Faber E., Schoell M. (1986). Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reductions. Acetate fermentation— isotope evidence. *Geochim. Cosmochim., Acta*, 50: 693-709.
- Wilson J.L. (1974). Characteristics of carbonate platform margins. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 58: 810-824.
- Wilson J.L., 1975. Carbonate Facies in Geologic History. Springer Verlag, New York, pp. 471.
- Withjack M.O. & Scheiner C. (1987). Fault patterns associated with domes—an experimental and analytical study: *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 66: 302-316.
- Wolf K.H. (1965). Gradational sedimentary products of calcareous algae. *Sedimentology*, 5: 1-37.
- Wood R. (1995). The changing biology of reef-building. *Palaios*, 10: 517-529.
- Wood R. (1999). *Reef Evolution*. Oxford Univ. Press, Oxford, UK, pp. 414.
- Wu Y. & Chafetz H.S. (2002). ¹³C-enriched carbonate in Mississippian mud mounds: Alamogordo Member, Lake Valley Formation, Sacramento Mountains, New Mexico, USA. *J. Sediment. Res.*, 72: 138-145.
- Zehnder A.J.B. & Brock T.D. (1979). Methane Formation and Methane Oxidation by Methanogenic Bacteria, *Journal of Bacteriology*, 137: 420-432.
- Zhang C.L., Li Y., Wall J.D., Larsen L., Sassen R., Huang Y., Wang Y., Peacock A., White D., Horita J., Cole D.R. (2002). Lipid and carbon isotopic evidence of methane-oxidizing and sulfate reducing bacteria in association with gas hydrates from the Gulf of Mexico. *Geology*, 30: 239-242.

RINGRAZIAMENTI

Circa tre anni fa per me iniziava un percorso fatto di tanto impegno, sacrifici e rinunce. Un percorso che mi ha "tolto" tanto, ma che nello stesso tempo mi ha "dato" altrettanto, arricchendomi culturalmente e contribuendo a sviluppare, e per certi aspetti a completare, alcune mie competenze. Per tutto questo sono enormemente grato al Prof. Franco Russo il quale oltre a insegnarmi e a guidarmi sapientemente mi ha donato tanti insegnamenti di vita. Allo stesso modo ringrazio la Prof.ssa Adelaide Mastandrea, presenza costante in ogni fase della ricerca. Un ringraziamento speciale va alle persone con le quali ho condiviso questo percorso e che non definisco colleghi ma amici, Adriano Guido e Fabio Tosti. Persone sempre pronte al dialogo ed al confronto. Un grazie sincero va ad Anna Rao fonte di preziosi consigli. Grazie a tutta la mia famiglia, ed in particolare alla persona che più di ogni altro mi è stata vicina durante tutto questo periodo e non solo... mamma Stella. È con lei che ho condiviso momenti felici e battute d'arresto; sempre pronta a incoraggiarmi e a darmi i giusti consigli. Non dimentico chi mi ha regalato un sorriso in un momento difficile e delicato, diventando una preziosa amica.. grazie PRF! Un grazie va agli amici di casa "Cappello": Capo, Chiara, Elvira, Dario, Peppe... con i quali, tra un risiko e grigliate di carne inaffiate da fiumi di vino mi hanno fatto trascorrere serate indimenticabili. Grazie a chi so che in cuor mio guida e accompagna quotidianamente le mie scelte.. grazie papà!

Ed infine un ringraziamento lo rivolgo a me stesso. Spero che l'intraprendenza, la voglia di fare, la "sana" testardaggine e la pazienza che mi caratterizzano insieme all'esperienza maturata in questi anni mi possano essere di aiuto per affrontare il futuro.